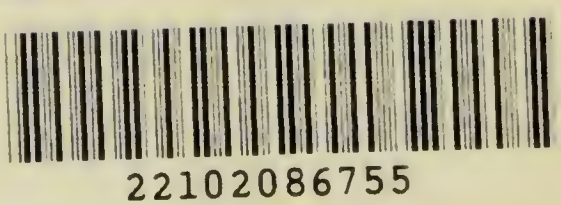

22102086755

Med
K14937

Digitized by the Internet Archive
in 2016

https://archive.org/details/b28123049

AUSFÜHRLICHES LEHRBUCH

DER

PHARMACEUTISCHEN CHEMIE

ZWEITER BAND

ORGANISCHE CHEMIE

ZWEITE ABTHEILUNG

Holzstiche

aus dem xylographischen Atelier

von Friedrich Vieweg und Sohn

in Braunschweig

AUSFÜHRLICHES LEHRBUCH

DER

PHARMACEUTISCHEN CHEMIE

BEARBEITET

VON

Dr. ERNST SCHMIDT

GEH. REGIERUNGSRATH

O. PROFESSOR DER PHARMACEUTISCHEN CHEMIE UND DIRECTOR DES PHARMACEUTISCH-CHEMISCHEN INSTITUTS DER UNIVERSITÄT MARBURG

ZWEITER BAND

ORGANISCHE CHEMIE

VIERTE VERMEHRTE AUFLAGE

Zweite Abtheilung

II. Specieller Theil: Von C. Theerfarbstoffe bis Schluss — Nachträge — Sachregister — Berichtigungen

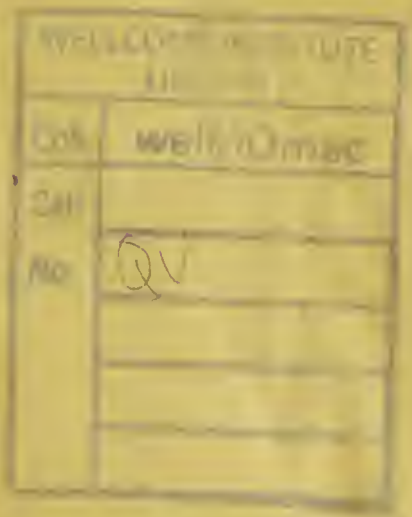
MIT 19 EINGEDRUCKTEN HOLZSTICHEN

BRAUNSCHWEIG

DRUCK UND VERLAG VON FRIEDRICH VIEWEG UND SOHN

1901

Alle Rechte, namentlich dasjenige der Uebersetzung in fremde Sprachen, vorbehalten



C. Theerfarbstoffe.

Als Theerfarbstoffe bezeichnet man eine Reihe von prächtigen Farbstoffen, zu deren Darstellung der Steinkohlentheer, bezüglich die in demselben enthaltenen aromatischen Kohlenwasserstoffe und Phenole als Ausgangsmaterial dienen. Die Theerfarbstoffe sind als solche somit nicht in dem Steinkohlentheer präformirt enthalten, sondern werden erst durch künstliche Umwandlung einzelner Theerbestandtheile erzeugt. Ihrer chemischen Natur nach gehören die Theerfarbstoffe sämmtlich zur Gruppe der aromatischen Verbindungen. Nach der Natur des zur Darstellung verwendeten Materials, bezüglich nach der Constitution der Farbstoffe selbst, lassen sich dieselben in folgende Hauptgruppen eintheilen: Rosanilinfarbstoffe (Anilinfarben), Azofarbstoffe, Chinonimidfarbstoffe, Phenolfarbstoffe, Phtaleïne, Naphtalinfarbstoffe, Anthracenfarbstoffe und Chinolin- und Acridinfarbstoffe. Im Nachstehenden mögen nur einige der wichtigsten dieser zahllosen Theerfarbstoffe eine kurze Erörterung finden.

I. Rosanilinfarbstoffe.

(Anilinfarben.)

Als Rosanilinfarbstoffe bezeichnet man die aus dem Anilinöl, einem Gemisch aus Anilin und Toluidin, durch Einwirkung verschiedener, namentlich oxydirende: Agentien entstehenden färbenden Substanzen. Ihrer chemischen Natur nach sind dieselben aufzufassen als die Salze oder Alkylsubstitutionsproducte oder sonstigen directen Abkömmlinge des Rosanilins: $C^{20}H^{19}N^3$, und des Pararosanilins: $C^{19}H^{17}N^3$.

Geschichtliches. Obschon die Bildung von Farbstoffen aus dem Anilin und verwandten Basen bereits 1834 von Runge (s. S. 953) beobachtet wurde, so gelangte doch der erste derartige Farbstoff, das Mauveïn, erst im Jahre 1856 zur technischen Verwendung. Das Rosanilin selbst stellte erst A. W. Hofmann (1858) durch Erhitzen von Anilin mit CCl^4 dar. Fast gleichzeitig mit der Hofmann'schen Entdeckung lehrte Verguin die Darstellung und technische Verwerthung dieser Verbindung, indem er Anilinroth durch Einwirkung von Zinnchlorid auf Anilinöl bereitete. Mit der wissenschaftlichen Untersuchung der Rosaniline beschäftigten sich besonders A. W. Hofmann, Caro und Graebe, sowie E. und O. Fischer.

Wie bereits erwähnt, sind das Pararosanilin: $C^{19}H^{17}N^3$, und sein Homologes, das Rosanilin: $C^{20}H^{19}N^3$, als die Grundsubstanzen der gewöhnlich schlechtweg als Anilinfarbstoffe bezeichneten färbenden Verbindungen zu betrachten. Man gewinnt diese beiden Rosaniline durch Einwirkung oxydirender Agentien auf Anilinöl, ein Gemisch von Anilin: $C^6H^5.NH^2$, und von Ortho- und Paratoluidin: $C^6H^4\begin{cases}CH^3\\NH^2\end{cases}$[1]). Wendet man hierbei Anilin und reines Paratoluidin an, so resultirt als Oxydationsproduct Pararosanilin,

[1]) Aus reinem Anilin und aus reinem Toluidin entstehen keine derartigen Farbstoffe.

wogegen unter den gleichen Bedingungen aus Anilin und reinem Orthotoluidin das homologe Rosanilin gebildet wird:

$$\underset{\text{Anilin}}{2\,C^6H^5.NH^2} + \underset{\text{Paratoluidin}}{C^6H^4(CH^3).NH^2} + 3\,O = 3\,H^2O + \underset{\text{Pararosanilin}}{C^{19}H^{17}N^3}$$

$$\underset{\text{Anilin}}{C^6H^5.NH^2} + \underset{\text{Orthotoluidin}}{2\,C^6H^4(CH^3).NH^2} + 3\,O = 3\,H^2O + \underset{\text{Rosanilin.}}{C^{20}H^{19}N^3}$$

Da, wie schon erwähnt, bei der fabrikmässigen Darstellung des Rosanilins ein Toluidin verwendet wird, welches aus Ortho- und Paratoluidin besteht, so ist es natürlich, dass das hierbei resultirende technische Rosanilin aus einem Gemisch von Pararosanilin: $C^{19}H^{17}N^3$, und von eigentlichem Rosanilin: $C^{20}H^{19}N^3$, bestehen muss. Die aus diesem technischen Rosanilin dargestellten Farbstoffe sind somit als Gemenge von Pararosanilin- und Rosanilinabkömmlingen zu betrachten, in denen jedoch letztere überwiegen, da das gewöhnliche Rosanilin: $C^{20}H^{19}N^3$, den Hauptbestandtheil des technischen Rosanilins bildet.

Von den Oxydationsmitteln, welche im Stande sind, das Anilinöl in technisches Rosanilin zu verwandeln, dem Zinnchlorid, Quecksilberchlorid, Quecksilberoxydnitrat, der Antimonsäure und Arsensäure, hat nur das letztere eine ausgedehnte technische Verwendung gefunden. Nach dem sogenannten Arsensäureverfahren (Verfahren von Medlock, Girard und de Laire) erhitzt man 100 Thle. Anilinöl (gewöhnlich aus 1 Thl. Anilin und 2 Thln. Toluidin bestehend) mit circa 150 Thln. syrupförmiger Arsensäurelösung von 75 Proc. in einem gusseisernen Kessel unter stetem Umrühren acht bis zehn Stunden lang auf etwa 190° C. Man unterbricht die Operation, sobald eine herausgenommene Probe nach dem Erkalten eine glasige, grün glänzende Beschaffenheit angenommen hat. Die erkaltete und zerkleinerte Masse, die Fuchsinschmelze, wird alsdann unter Druck mit Wasser gekocht, das in Lösung gegangene arsenigsaure und arsensaure Rosanilin von dem Ungelöstgebliebenen, dem Fuchsinrückstand, getrennt und die geklärte Lösung hierauf mit Kochsalz versetzt. Durch letzteren Zusatz werden die arsenigsauren und arsensauren Salze des Rosanilins in salzsaures Rosanilin umgesetzt, welches sich beim Erkalten der Flüssigkeit ziemlich vollständig abscheidet, während arsenigsaures und arsensaures Natrium in Lösung bleiben. Die ausgeschiedenen Krystalle von salzsaurem Rosanilin werden mit Wasser gewaschen und durch Umkrystallisation aus kochendem Wasser gereinigt. Ueber die Gewinnung der freien Base siehe unten.

An Stelle des Arsensäureverfahrens zur Darstellung von Rosanilinen findet gegenwärtig, zur Vermeidung der giftigen Arsenlaugen, das Verfahren von Coupier, bei welchem Nitrobenzol als Oxydationsmittel dient, ausgedehnte Anwendung. Zu diesem Zweck werden 100 Thle. Anilinöl (siehe oben), welche zu zwei Dritteln mit Salzsäure gesättigt sind, mit circa 50 Thln. Nitrobenzol und 2 bis 3 Thln. Eisenpulver unter den gleichen Bedingungen wie beim Arsensäureverfahren erhitzt. Die hierbei gebildeten salzsauren Rosaniline:

$$\underset{\text{Nitrobenzol}}{C^6H^5.NO^2} + \underset{\text{Anilin}}{C^6H^5.NH^2} + \underset{\text{Toluidin}}{C^6H^4(CH^3).NH^2} = \underset{\text{Pararosanilin}}{C^{19}H^{17}N^3} + 2\,H^2O$$

$$\underset{\text{Nitrobenzol}}{C^6H^5.NO^2} + 2\,\underset{\text{Toluidin}}{C^6H^4(CH^3).NH^2} = \underset{\text{Rosanilin}}{C^{20}H^{19}N^3} + 2\,H^2O$$

werden der Masse durch Auskochen mit Wasser, unter Anwendung von Druck, entzogen.

Die Ausbeute an salzsauren Rosanilinen beträgt nach beiden Verfahren etwa 30 Proc. von der theoretischen. Aus den unlöslichen, beim Auskochen

der Fuchsinschmelzen zurückbleibenden harzigen Massen wird durch trockene Destillation Anilin, Toluidin und Diphenylamin wiedergewonnen.

Zur Abscheidung der freien Rosaniline versetzt man die heisse, wässerige Lösung ihrer salzsauren Salze bei Luftabschluss mit Ammoniak im Ueberschuss. Beim Erkalten scheiden sich alsdann die Rosaniline als Hydrate, und zwar in Form von farblosen Nadeln oder Blättchen, verbunden mit je einem Molecül Wasser, ab: Pararosanilin: $C^{19}H^{17}N^3 + H^2O$, Rosanilin: $C^{20}H^{19}N^3 + H^2O$.

Formaldehydprocess. Zur Darstellung von Pararosanilin und Rosanilin mit Hülfe von Formaldehyd, bringt man zunächst 1 Mol. Formaldehyd mit 2 Mol. Anilin und etwas Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur zusammen und condensirt alsdann das hierbei gebildete Diamido-Diphenylenmethan mit noch 1 Mol. Anilin oder 1 Mol. eines seiner Homologen, unter Zusatz eines Oxydationsmittels:

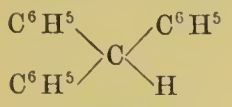
$$\underset{\text{Formaldehyd}}{CH^2O} + 2\,\underset{\text{Anilin}}{C^6H^5.NH^2} = H^2O + \underset{\text{Diamido-Diphenylenmethan}}{CH^2(C^6H^4.NH^2)^2}$$

$$CH^2(C^6H^4.NH^2)^2 + C^6H^5.NH^2 = \underset{\text{Pararosanilinhydrat.}}{HO.C(C^6H^4.NH^2)^3}$$

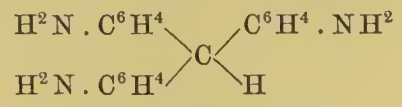
Durch den Formaldehydprocess sind, unter Anwendung von Toluidin etc., auch höhere Homologe des Rosanilins darstellbar. Das salzsaure Salz des Tritolylrosanilins: $C^{22}H^{23}N^3$, HCl, kommt als Neufuchsin in den Handel. Dasselbe ist etwas leichter löslich, als das gewöhnliche Fuchsin (Höchster Farbwerke).

Eigenschaften. Die Eigenschaften des Pararosanilins und des Rosanilins fallen, abgesehen von geringen Unterschieden in der Löslichkeit ihrer Salze, im Wesentlichen zusammen. In Wasser sind dieselben schwer löslich, leichter lösen sie sich in Alkohol, fast gar nicht in Aether. An der Luft nehmen sie rasch eine rothe Färbung an. Die Rosaniline sind starke Basen, die im Stande sind, aus Ammoniaksalzen das Ammoniak frei zu machen. Sie vereinigen sich mit 1 Mol. und mit 3 Mol. einbasischer Säuren zu Salzen. Letztere, die Triacide, sind gelbbraun gefärbt, jedoch nur bei Gegenwart eines Säureüberschusses beständig, anderenfalls zerfallen sie leicht in freie Säure und die intensiv gefärbten, sehr beständigen, einsäurigen Salze, die Monacide. Diese Monacide der Rosaniline bilden die als Anilinroth, Fuchsin etc. bekannten rothen Farbstoffe. Im trockenen Zustand zeigen diese Monacide fast alle einen stark cantharidengrünen Glanz, während ihre Lösungen tief roth gefärbt sind. Durch Einwirkung von Reductionsmitteln, wie Zinkstaub und Salzsäure, werden die Rosaniline, unter Aufnahme von 2 Atomen Wasserstoff, in farblose Leukoverbindungen, Paraleukanilin: $C^{19}H^{19}N^3$, und Leukanilin: $C^{20}H^{21}N^3$, verwandelt. Das Paraleukanilin entsteht auch beim Erhitzen von Paraamidobenzaldehyd, Anilin und Chlorzink. Diese Leukoverbindungen vereinigen sich stets mit 3 Mol. einer einbasischen Säure zu Salzen, welche ungefärbt sind. Aus der Lösung derselben werden die freien Leukoverbindungen durch ätzende Alkalien als weisse, schwer lösliche Pulver gefällt, die sich an der Luft bald röthlich färben. Durch Oxydation mittelst Arsensäure gehen die Leukoverbindungen wieder in Rosaniline über. Salpetrige Säure führt das Paraleukanilin in eine Diazoverbindung über, welche beim Kochen mit Alkohol sich in Triphenylmethan: $CH(C^6H^5)^3$ (s. S. 1118), verwandelt. Leukanilin liefert unter diesen Bedingungen Diphenyltolylmethan: $CH\begin{cases}(C^6H^5)^2\\C^6H^4.CH^3\end{cases}$, welches farblose, bei 59° C. schmelzende Krystalle bildet. Werden diese, die Grundsub-

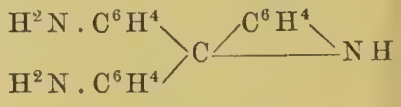
stanzen der Rosaniline bildenden Kohlenwasserstoffe mit rauchender Salpetersäure behandelt, so entstehen Trinitroverbindungen, welche bei der Reduction Triamidoverbindungen, d. h. Paraleukanilin, bezüglich Leukanilin liefern. Nachstehende Formeln mögen die Beziehungen zwischen jenen Kohlenwasserstoffen, den Rosanilinen und deren Leukoverbindungen erläutern:



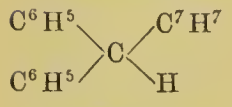
Triphenylmethan



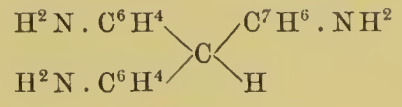
Paraleukanilin



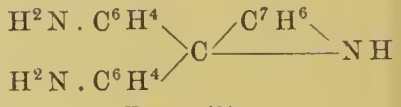
Pararosanilin



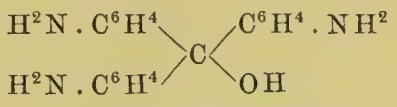
Diphenyltolylmethan



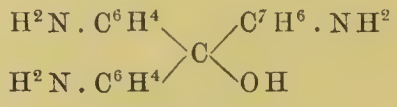
Leukanilin



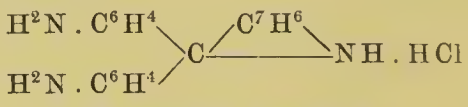
Rosanilin



Pararosanilinhydrat
$C^{19}H^{17}N^3 + H^2O$



Rosanilinhydrat
$C^{20}H^{19}N^3 + H^2O$



Salzsaures Rosanilin
$C^{20}H^{19}N^3$, HCl.

α) Rothe Farbstoffe. Das Anilinroth oder Fuchsin des Handels, auch Magenta-, Solferino-, Cerise-, Rubinroth genannt, besteht im Wesentlichen aus salzsaurem Rosanilin: $C^{20}H^{19}N^3$, HCl, dem wechselnde Mengen von salzsaurem Pararosanilin: $C^{19}H^{17}N^3$, HCl, beigemengt sind. Es krystallisirt in cantharidengrünen, rhombischen Tafeln, die wenig in kaltem Wasser, leichter in kochendem Wasser, leicht in Alkohol löslich sind. Unter dem Namen Roseïn finden die entsprechenden essigsauren Salze, welche leichter in Wasser löslich sind als die salzsauren, Verwendung. Die salpetersauren Salze der Rosaniline führen den Namen Azaleïn. Arsenfreies Fuchsin wird auch als Brillantfuchsin oder Rubin, arsenhaltiges, von geringerer Qualität, als Nebenproduct gewonnen, auch als Cerise, Grenade, Grenadin bezeichnet.

Ueber die Prüfung des Anilinroths, sowie der Anilinfarbstoffe überhaupt, auf Arsen siehe 1. anorgan. Theil, S. 381.

Nachweis des Fuchsin in Fruchtsäften, im Wein etc. Um in Fruchtsäften, Wein etc. den Nachweis von Fuchsin zu führen, schüttele man eine Probe davon (10 bis 50 ccm) mit einigen Cubikcentimetern Essigäther oder Amylalkohol einige Zeit tüchtig durch und überlasse alsdann das Gemisch der Ruhe. Bei Abwesenheit von Fuchsin erscheint der wieder abgeschiedene Essigäther oder Amylalkohol farblos oder doch nur sehr blass rosa gefärbt, wogegen anderenfalls diese Flüssigkeiten eine mehr oder minder intensiv fuchsinrothe Färbung annehmen. Zur weiteren Charakterisirung des von jenen Lösungsmitteln aufgenommenen Fuchsins versetze man einen Theil der abgeschiedenen, roth gefärbten Flüssigkeiten mit Salzsäure, einen anderen Theil mit Ammoniakflüssigkeit. In beiden Fällen wird Entfärbung eintreten, wenn die Rothfärbung durch Fuchsin bedingt war. Giesst man alsdann beide Mischungen zusammen und fügt noch so viel Salzsäure, bezüglich Ammoniak zu, dass das Gemisch nur noch sehr schwach saure Re-

action zeigt, so wird die Fuchsinfärbung von Neuem zum Vorschein kommen. Verdunstet man ferner den durch Fuchsin gefärbten Essigäther oder Amylalkohol in einem Schälchen nach Zufügung eines Fadens Wolle oder Seide, so werden letztere, nach dem Auswaschen mit heissem Wasser, mehr oder minder echt roth gefärbt erscheinen.

Versetzt man weiter den mit Wasser verdünnten Fruchtsyrup oder den zu prüfenden Wein so lange mit Bleiessig, als dadurch noch eine Fällung entsteht und überlässt aldann das Gemisch der Ruhe, so erscheint bei Abwesenheit von Fuchsin die über dem entstandenen Niederschlag befindliche Flüssigkeit ungefärbt, wogegen anderenfalls sie eine mehr oder minder starke, fuchsinrothe Färbung zeigt.

Die italienischen, besonders jungen, farbstoffreichen Weine zeigen bei der Behandlung mit Essigäther, Amylalkohol und Bleiessig ein von den gewöhnlichen Rothweinen abweichendes Verhalten, indem ihnen einestheils durch Essigäther und Amylalkohol reichliche Mengen eines rothvioletten Farbstoffs entzogen werden, anderentheils durch Bleiessig nur ein Theil des darin vorhandenen Farbstoffs gefällt wird, und in Folge dessen die über dem entstehenden Niederschlag sich ablagernde Flüssigkeit noch intensiv roth gefärbt erscheint. Der von dem Essigäther oder von dem Amylalkohol aufgenommene Farbstoff wird jedoch durch Salzsäure und durch Ammoniak nicht entfärbt und ist ferner nicht im Stande, Wolle echt roth zu färben (siehe auch Weinfarbstoffe).

In zweifelhaften Fällen ist es zu empfehlen, zum Vergleich die betreffenden Reactionen mit einem notorisch echten, fuchsinfreien Fruchtsaft oder Wein gleicher Qualität auszuführen.

Liqueure oder andere Spirituosen sind vor der Prüfung auf Fuchsin zunächst durch Eindampfen von Alkohol zu befreien.

Aus Backwerk, Fleisch, Wurst etc. kann das Fuchsin leicht durch Auskochen mit Alkohol extrahirt und alsdann, wie oben erörtert, weiter charakterisirt werden.

Fuchsinschweflige Säure, ein farbloses Additionsproduct von Fuchsin und schwefliger Säure, s. S. 307.

Rosanilinsulfosäure, Säurefuchsin, Fuchsin S., wird gebildet durch Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf Rosanilin bei 120° C. Die hierdurch gebildete Sulfosäure ist intensiv roth gefärbt, und wird ihre Lösung durch Säureüberschuss nicht entfärbt. Die neutralen Salze sind farblos, die sauren Salze sind intensiv roth gefärbt. Beide sind in Wasser leicht löslich. Aus einer Rosanilinsulfosäure besteht auch das als Indicator vorübergehend benutzte Poirrier'sche Blau. Dasselbe färbt sich durch Aetzalkalien roth, während in nicht zu verdünnten Lösungen bei Anwendung von $^1/_1$-Normal-Salzsäure seine ursprüngliche blaue Farbe durch Carbonate nicht verändert wird.

β) Violette Farbstoffe. Die violetten Anilinfarbstoffe werden erzeugt durch Alkylirung oder Phenylirung der Rosaniline, durch directe Oxydation des Anilinöls oder durch Oxydation des Methylanilins.

Alkylsubstituirte Rosaniline werden gebildet beim Erhitzen der Rosanilinsalze mit den Chlor- und Jodverbindungen einwerthiger Alkoholradicale (Alkyle), bei Gegenwart von Aetzkali und den betreffenden Alkoholen. Es werden hierbei 3 Atome Wasserstoff in den Rosanilinen durch Alkyle ersetzt und auf diese Weise Trialkylrosaniline gebildet.

Das Triäthylrosanilin: $C^{20}H^{16}(C^2H^5)^3N^3$, löst sich mit rothvioletter, das Trimethylrosanilin: $C^{20}H^{16}(CH^3)^3N^3$, mit blauvioletter Farbe. Beide

Farbstoffe kamen, besonders früher, in Gestalt ihrer salzsauren Salze als Hofmann's Violett, Neu-Violett, Jod-Violett, Dahlia, Primula, Alexandria in den Handel.

Phenylirte Rosaniline entstehen beim Erhitzen von salzsaurem Rosanilin mit Anilin, z. B.:

$$C^{20}H^{19}N^3, HCl + C^6H^5.NH^2 = NH^3 + C^{20}H^{18}(C^6H^5)N^3, HCl.$$

Das Monophenyl-Rosanilin: $C^{20}H^{18}(C^6H^5)N^3$, *Violet impérial, Violet rouge, Violin, Indisin*, Alt-Violett, ist von rothvioletter, das Diphenyl-Rosanilin: $C^{20}H^{17}(C^6H^5)^2N^3$, *Violet impérial, Violet bleu, Parme, Regina-Purple*, von blauvioletter Lösungsfarbe. Diese violetten Farbstoffe sind jetzt fast vollständig durch das Methylanilinviolett verdrängt.

Methylanilinviolett: $C^{24}H^{27}N^3$, HCl oder $C^{19}H^{12}(CH^3)^5N^3$, HCl, *Violet de Paris*, Methylviolett, Pariser Violett, wird dargestellt durch Oxydation von Dimethylanilin mit Kupfernitrat und Chlornatrium, oder mit Kupferchlorid und Kaliumchlorat:

$$3\,C^6H^5.N(CH^3)^2 + 3\,O = 3\,H^2O + C^{24}H^{27}N^3.$$

Ausser dem salzsauren Pentamethyl-Pararosanilin enthält das käufliche Methylviolett auch salzsaures Hexamethyl-Pararosanilin: $C^{19}H^{11}(CH^3)^6N^3$, HCl. Das Methylanilinviolett bildet grün-glänzende, amorphe Massen, seltener ausgebildete Krystalle. Es löst sich leicht mit schön violetter Farbe in Wasser und in Alkohol. Mineralsäuren führen die Färbung in Blau, Grün und schliesslich in Gelbbraun über (vergl. S. 367). Oxalsäure und Weinsäure verwandeln die violette Färbung in eine blaue; Essigsäure und Milchsäure sind ohne Einwirkung. Das käufliche Methylviolett ist unter der Bezeichnung *Pyoktaninum coeruleum* von Stilling als Antisepticum empfohlen.

Um dem Methylanilinviolett eine mehr veilchenblaue Nüance zu geben, behandelt man dasselbe in alkoholischer Lösung mit Benzylchlorid: $C^6H^5.CH^2Cl$. Es findet hierdurch ein Ersatz von Wasserstoff oder von Methyl durch Benzyl: $C^6H^5.CH^2$, und Bildung von Benzylmethylanilinviolett statt.

Als Krystallviolett kommt ein besonders reines, salzsaures Hexamethyl-Rosanilin in den Handel, welches durch Einwirkung von $COCl^2$ auf Dimethylanilin dargestellt wird. Als Säureviolett werden Sulfosäuren benzylirter Methylviolette bezeichnet.

Mauveïn: $C^{27}H^{24}N^4$, HCl, Perkin's Violett, *Mauve, Purple, Anilin-purple*, Phenylsafranin, der älteste der Anilinfarbstoffe, wird gegenwärtig kaum noch fabricirt. Es entsteht durch Oxydation von Anilinöl mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure:

$$C^6H^5.NH^2 + 3\,C^6H^4(CH^3).NH^2 + 5\,O = 5\,H^2O + C^{27}H^{24}N^4.$$

Pseudomauveïn und Rosolan sind Farbstoffe, die dem Mauveïn nahe stehen.

γ) Blaue Farbstoffe sind besonders als Anilinblau, Diphenylaminblau, Victoriablau und Methylenblau im Handel.

Anilinblau: $C^{20}H^{16}(C^6H^5)^3N^3$, Triphenylrosanilin, *Bleu de Lion, Bleu de Paris*, Azulin, Gentianablau, wird dargestellt durch Erhitzen von Rosanilin mit Anilin bei Gegenwart einer kleinen Menge Benzoësäure oder Essigsäure:

$$C^{20}H^{19}N^3 + 3\,C^6H^5.NH^2 = C^{20}H^{16}(C^6H^5)^3N^3 + 3\,NH^3.$$

Das im Handel befindliche salzsaure Triphenylrosanilin (Anilinblau) bildet ein kupferglänzendes Krystallpulver, welches unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol ist (Spiritusblau). Als Lichtblau, *Bleu de nuit,*

Bleu de lumière, bezeichnet man ein Anilinblau, welches durch Auswaschen mit wenig salzsäurehaltigem Alkohol von beigemengten violetten und röthlichen Farbstoffen befreit ist.

Als Alkali-, Wasser-, Marine-, Nicholson- oder Chinablau finden sich die in Wasser löslichen Alkalisalze der verschiedenen, durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Anilinblau entstehenden Triphenylrosanilinsolfosäuren im Handel.

Durch Erhitzen von Rosanilin mit Toluidin, bezüglich Naphtylamin werden die dem Triphenylrosanilin entsprechenden Tritolyl-, bezüglich Trinaphtylrosaniline, das Toluidinblau und Naphtylaminblau gebildet.

Diphenylaminblau entsteht, wie bereits S. 960 erwähnt, durch Erhitzen von Diphenylamin mit Oxalsäure oder mit C^2Cl^6 auf 110 bis 120° C. Gewöhnlich kommt dasselbe als das in Wasser lösliche Ammonium- oder Natriumsalz einer Sulfosäure in den Handel, welche direct resultirt beim Erhitzen von Diphenylaminsulfosäure mit Oxalsäure. Alkaliblau D, Bayrisch Blau.

Victoriablau: $C^{31}H^{31}N^3$, HCl, Nachtblau, wird durch Einwirkung von Phenylnaphtylamin auf Tetramethyldiamidobenzophenon gebildet. Dasselbe ist in Wasser mit rein blauer, jedoch wenig lichtbeständiger Farbe löslich.

Methylenblau: $C^{16}H^{18}N^3SCl + ZnCl^2$, Echtblau, bildet kupferglänzende, in reinem Wasser leicht lösliche Prismen. Das Methylenblau entsteht bei der Oxydation von Dimethylparaphenylendiamin, bei Gegenwart von Schwefelwasserstoff oder Natriumthiosulfat, mit Eisenchlorid (vergl. S. 961). Durch Zusatz von Chlorzink und Chlornatrium wird es aus seinen Lösungen als Zinkdoppelsalz abgeschieden.

Das von Guttmann, Ehrlich u. A. gegen Malaria empfohlene Methylenblau besteht aus der freien Base $C^{16}H^{18}N^3S.OH$ oder deren Chlorid $C^{16}H^{18}N^3SCl$: $N\begin{cases} C^6H^3.N(CH^3)^2 \\ \dot{S} \\ C^6H^3:N(CH^3)^2Cl \end{cases}$, Tetramethylthioninchlorid; dunkelblaues, bronzeglänzendes, in Wasser leicht, in Alkohol schwerer lösliches Pulver. Concentrirte Schwefelsäure löst das Methylenblau mit grüner Farbe. Durch Einwirkung von salpetriger Säure oder von Schwefelsäure und Salpetersäure geht es in Methylengrün über.

Die Grundsubstanz des Methylenblaus ist das Thionin: $C^{12}H^9N^3S$ oder $N\begin{cases} C^6H^3.NH^2 \\ \dot{S} \\ C^6H^3:NH \end{cases}$, dessen salzsaures Salz als Lauth'sches Violett: $C^{12}H^9N^3S$, HCl, Verwendung findet. Letzteres entsteht durch Oxydation von Para-Phenylendiamin bei Gegenwart von Schwefelwasserstoff.

δ) Grüne Farbstoffe kommen als Aldehydgrün, Jodgrün und namentlich als Methylanilingrün und Malachitgrün im Handel vor.

Aldehydgrün: $C^{22}H^{27}N^3S^2O$, Emeraldin, Usèbe'sches Grün, *Vert Usèbe*, wird erhalten durch vorsichtiges Erhitzen von schwefelsaurem Rosanilin mit Acetaldehyd, und Kochen der hierbei resultirenden dunkelgrünen Lösung mit Natriumthiosulfat. Durch Kochsalz und Natriumcarbonat kann schliesslich der Farbstoff aus seiner Lösung als amorphe, grüne Masse, welche unvollkommen in Alkohol, gar nicht in Wasser, wohl aber nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure in beiden löslich ist, gefällt werden. Fand früher als Chlorzinkdoppelsalz Verwendung.

Jodgrün, Hofmann's Grün, Moosgrün, entsteht neben violetten Farbstoffen durch weitere Einwirkung von Jodmethyl auf Trimethylrosanilin. Es werden hierbei gebildet die Jodide des

Tetramethylrosanilins: $C^{20}H^{16}(CH^3)^3N^3 . CH^3J$, Blau-Violett,
Pentamethylrosanilins: $C^{20}H^{16}(CH^3)^3N^3 . (CH^3J)^2$, Blau-Grün,
Hexamethylrosanilins: $C^{20}H^{16}(CH^3)^3N^3 . (CH^3J)^3$, Roth-Violett.

Zur Darstellung des Jodgrüns erhitzt man 1 Thl. essigsauren Rosanilins mit 2 Thln. Jodmethyl und 2 Thln. Methylalkohol acht bis zehn Stunden lang unter sehr starkem Druck in einem eisernen Digestor. Nach Entfernung der flüchtigen Producte giesst man hierauf das Farbstoffgemisch in viel siedendes Wasser, trennt nach dem Erkalten das in Lösung gegangene Grün von dem ausgeschiedenen Violett und fällt es mit einer kalt gesättigten Pikrinsäurelösung. Das auf diese Weise ausgeschiedene pikrinsaure Pentamethylrosanilin: $C^{20}H^{16}(CH^3)^3N^3 + 2[CH^3 . C^6H^2(NO^2)^3 . O]$, das Jodgrün des Handels, bildet eine dunkelgrüne, krystallinische Masse oder lockere Prismen, welche fast unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol sind. An Stelle des pikrinsauren Salzes findet auch das Zinkdoppelsalz des Pentamethylrosanilinchlorids: $[C^{20}H^{16}(CH^3)^3N^3 . (CH^3Cl)^2 + ZnCl^2]$, welches in Wasser leicht löslich ist, als grüner Farbstoff (lösliches Jodgrün) Verwendung.

Methylanilingrün (Methylgrün, Lichtgrün, Parisergrün) wird gebildet durch Erhitzen von Methylanilinviolett (s. S. 1144) mit Methylnitrat: $CH^3 . NO^3$, oder geeigneter noch mit Chlormethyl im Autoclaven. Nach beendeter Reaction wird die Masse in Wasser gelöst, das noch unveränderte Violett durch ein Alkali abgeschieden und die filtrirte grüne Lösung hierauf mit Salzsäure und Chlorzinklösung versetzt, um das Zinkdoppelsalz der Farbstoffbase: $[C^{19}H^{12}(CH^3)^5N^3 . CH^3Cl]HCl + ZnCl^2 + H^2O$, zu bilden. Letzteres wird schliesslich durch Kochsalz aus der wässerigen Lösung abgeschieden. Das Zinkdoppelsalz des Methylanilingrüns, welches das Methylanilingrün des Handels bildet, scheidet sich bei der Umkrystallisation aus Wasser in goldgrünen Blättchen von starkem Metallglanz ab, die in Wasser leicht mit bläulichgrüner Farbe löslich sind. Seide und Wolle färbt es prachtvoll grün; die Färbung wird jedoch durch Kochen mit Wasser und durch Seife verändert.

Malachitgrün (Bittermandelölgrün, Benzoylgrün, Victoriagrün, Solidgrün, Neugrün) entsteht durch Einwirkung von Benzotrichlorid: $C^6H^5 . CCl^3$, auf Dimethylanilin: $C^6H^5 . N(CH^3)^2$, oder von Benzaldehyd auf Dimethylanilin und Oxydation der in letzterem Fall zunächst entstehenden Leukobase. Zur Darstellung vermischt man 3 Thle. Dimethylanilin, welches mit der Hälfte seines Gewichtes Chlorzink versetzt ist, unter gelindem Erwärmen allmälig mit 2 Thln. Benzotrichlorid und erhitzt schliesslich das Gemisch drei Stunden lang auf 110° C. Die erhaltene Schmelze wird hierauf durch Destillation mit Wasserdampf von flüchtigen Producten befreit, der Rückstand alsdann mit kochendem Wasser extrahirt und der Farbstoff in Form seines Zinkdoppelsalzes: $C^{23}H^{24}N^2 + ZnCl^2 + H^2O$, durch Kochsalz abgeschieden.

Zur Darstellung des Malachitgrüns aus Benzaldehyd versetzt man 10 Thle. Dimethylanilin und 4,5 Thle. Benzaldehyd allmälig mit 8 Thln. Chlorzink und digerirt längere Zeit, nachdem die erste Einwirkung vorüber ist. Ist der Geruch nach Benzaldehyd verschwunden, so destillirt man das unveränderte Dimethylanilin mit Wasserdämpfen ab und wäscht das Chlorzink aus der zunächst gebildeten farblosen Leukoverbindung des Malachitgrüns: $C^{23}H^{26}N^2$:

$$C^6H^5 . COH + 2\,C^6H^5 . N(CH^3)^2 = C^6H^5 . CH[C^6H^4 . N(CH^3)^2]^2 + H^2O$$

aus. Zur Ueberführung der Leukobase in Malachitgrün versetzt man die schwefelsaure Lösung derselben mit fein gepulvertem Braunstein, extrahirt den hierdurch gebildeten Farbstoff mit heissem Wasser und scheidet ihn aus der filtrirten Lösung durch Kochsalz aus.

Das schwefelsaure Salz des Malachitgrüns: $C^{23}H^{24}N^2, H^2SO^4 + H^2O$, bildet schöne, cantharidenglänzende Nadeln, die schwer in Wasser, leicht in Alkohol löslich sind. Das Chlorzinkdoppelsalz: $C^{23}H^{24}N^2 + ZnCl^2 + H^2O$, krystallisirt in glänzenden, dunkelgrünen Blättchen oder Nadeln, welche sich in Wasser leicht lösen.

Brillantgrün, Smaragdgrün wird entsprechend dem Malachitgrün aus Diäthylanilin dargestellt. Als Patentblau wird die Disulfosäure eines Oxymalachitgrüns bezeichnet.

Wird bei dem zur Darstellung des Malachitgrüns dienenden Benzotrichloridverfahren das Dimethylanilin durch Dimethyl-Metaamidophenol: $C^6H^4\begin{cases}OH & (1)\\ N(CH^3)^2 & (3)\end{cases}$, ersetzt, so entsteht Rosamin: $C^{19}H^{16}N^2O^2$, dessen Salze sich mit blaurother Farbe und gelber Fluorescenz lösen.

ε) Gelbe Farbstoffe. Als gelbe Anilinfarbstoffe dienen besonders das salzsaure Chrysanilin, das salzsaure Chrysotoluidin und verwandte Körper.

Das Chrysanilin: $C^{20}H^{17}N^3$ und $C^{19}H^{15}N^3$, welches als ein Abkömmling des Acridins (s. dort), als Diamidophenyl-Acridin aufgefasst wird, ist in den harzartigen Rückständen der Fuchsinfabrikation (s. S. 1140) enthalten. Zu seiner Gewinnung behandelt man diese Rückstände mit gespannten Wasserdämpfen und fällt das Chrysanilin aus der erzielten Lösung durch Salpetersäure als Nitrat aus. Durch Umkrystallisation letzterer Verbindung und schliessliches Zerlegen derselben mit Ammoniak lässt sich dann das Chrysanilin als solches erhalten. Es bildet ein gelbes, in Wasser kaum, in Alkohol und Aether leicht lösliches Pulver, welches Wolle und Seide schön goldgelb färbt (Anilinorange, Aurin, Xanthin, Mandarinengelb, Ledergelb etc. bestehen aus mehr oder minder reinem Chrysanilinnitrat oder Chrysanilinhydrochlorid). Es bildet mit 1 Mol. einbasischer Säuren beständige, roth gefärbte Salze.

Das Chrysotoluidin: $C^{21}H^{21}N^3$, welches ebenfalls in den Fuchsinrückständen enthalten ist, ist dem Chrysanilin sehr ähnlich. Das salzsaure Chrysotoluidin kommt im reinen Zustand als Palatinorange, im unreinen als Vesuvin im Handel vor. Ein Gemisch aus salzsaurem Chrysanilin und Chrysotoluidin führt den Namen Phosphin.

ζ) Die unter dem Namen Anilinbraun im Handel vorkommenden braunen Farbstoffe stammen entweder gar nicht von dem Anilin, bezüglich den Rosanilinen ab, wie z. B. das Phenylenbraun, oder sie bestehen aus den gemahlenen und gereinigten harzartigen Rückständen der Fuchsinfabrikation. Zu letzterer Kategorie zählen die als Granat, Marron, Nacarat, Siena, Georgine, Orseilline, Cannelle, Wiener Braun etc. in den Handel gebrachten braunen Farbstoffe.

η) Anilinschwarz ist seiner Unlöslichkeit wegen nicht als Farbstoff im Handel, sondern wird erst von dem Färber oder Drucker aus anilinhaltigen Mischungen direct auf der Faser erzeugt. Man erhält dasselbe in Form eines grünlichschwarzen Niederschlages, wenn man eine Lösung von salzsaurem Anilin mit Kupferchlorid und Kaliumchlorat auf etwa 60° C. erwärmt. An Stelle obiger Oxydationsmittel dienen auch Ferricyanammonium, frisch

gefälltes Schwefelkupfer, Kupferacetat, Kaliumpermanganat, Cer- und Vanadinsalze etc.

Auf diese oder ähnliche Weise werden erzeugt das sogenannte Jetolin, das Indigschwarz, der schwarze Indig, das Lukasschwarz etc.

Die Salze des Violanilins: $C^{18}H^{15}N^3$, welche aus den Rückständen der Fuchsinfabrikation dargestellt werden, färben Seide und Wolle nur blauschwarz mit einem Stich ins Violette; die aus dem gleichen Material gewonnenen Salze des Mauvanilins: $C^{19}H^{17}N^3$, färben malvenblau.

Um einzelne der Anilinfarben in Wasser leichter löslich zu machen — in Wasser lösliche Anilinfarben —, führt man dieselben in die Alkalisalze von Sulfosäuren über. Zu diesem Zweck erwärmt man die Anilinfarbstoffe mit concentrirter oder rauchender Schwefelsäure und bewirkt auf diese Weise den Eintritt des Sulfonsäurerestes SO^3H in den aromatischen Kern des Farbstoffes. Die gebildeten Farbstoffsulfonsäuren werden alsdann durch Wasser gefällt, mit Wasser gewaschen und schliesslich durch Neutralisation mit Alkalicarbonat in die in Wasser leicht löslichen Alkalisalze verwandelt. Auf diese Art sind z. B. hergestellt das sogenannte Säure-Fuchsin, das Alkali-, Wasser- oder Chinablau (aus Triphenylrosanilin), das Violett S. (aus Methylanilinviolett) und das lösliche Malachitgrün, Säuregrün, etc.

II. Azofarbstoffe.

Als Azofarbstoffe fasst man eine überaus grosse Anzahl prächtiger Farbstoffe der verschiedensten Nüancen zusammen, welche durch Einwirkung von Diazoverbindungen auf aromatische Amine, Amidosulfosäuren, Phenolsäuren oder Phenole, oder durch Umsetzung von Amidoazoverbindungen resultiren.

Als Anilingelb, Säuregelb oder Echtgelb findet das Natriumsalz der Sulfosäure des Amidoazobenzols (s. S. 965) Verwendung.

Das Natriumsalz der Dimethylamidoazobenzolsulfosäure: $NaSO^3—C^6H^4—N=N—C^6H^4.N(CH^3)^2$, findet als Tropaeolin D, Poirrier's Orange, Orange III, Methylorange und Helianthin in der Färberei und als Indicator in der Alkalimetrie Verwendung. Goldgelbe, in heissem Wasser leicht lösliche Blättchen. Durch Einwirkung von Diazobenzolsulfosäure auf Dimethylanilin entstehend.

Ueber das Dimethylamidoazobenzol: $C^6H^5—N=N—C^6H^4.N(CH^3)^2$, siehe I. anorgan. Theil, S. 613.

Als Chrysoidine bezeichnet man eine Anzahl orangerother Farbstoffe, welche durch Einwirkung von Diazobenzolsalzen auf aromatische Diamine, und zwar auf die Metadiamine (1, 3) gebildet werden, z. B.:

$$\underset{\text{Salpeters. Diazobenzol}}{C^6H^5.N^2.NO^3} + \underset{\text{Phenylendiamin}}{C^6H^4(NH^2)^2} = \underset{\text{Diamidoazobenzol.}}{C^6H^5.N^2.C^6H^3(NH^2)^2} + HNO^3$$

Das salzsaure Salz des Diamidobenzols (Chrysoidin des Handels) bildet stahlglänzende Krystalle, deren Lösung schön gelb gefärbt ist. Ein inniges Gemisch aus 1 Thl. Chrysoidin und 2 Thln. Dextrin dient als „Crêmefarbe" zum Gelbfärben von Gardinen etc.

Als Phenylenbraun, Manchester-, Leder-, Gold-, Zimmt-, Bismarckbraun, Vesuvin findet das salzsaure Triamidoazobenzol: $C^6H^4(NH^2).N^2.C^6H^3(NH^2)^2$, HCl, als brauner Farbstoff Verwendung. Es entsteht bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Phenylendiamin; braungelbe, bei 137° C. schmelzende, in kaltem Wasser wenig, in siedendem Wasser leicht lösliche Krystalle.

Als Tropaeolin 00, Orange IV, bezeichnet man das Kaliumsalz der Sulfosäure des Phenylamidoazobenzols: $C^6H^4(SO^3K).N^2.C^6H^4.NHC^6H^5$. Dasselbe entsteht bei der Einwirkung von Diazobenzolsulfosäure auf Diphenylamin. Es bildet goldgelbe Nadeln, deren Lösung Seide und Wolle feurig goldgelb färbt. Diesem Farbstoff stehen nahe das Metanilgelb, das Azoflavin, das Citronin, das Jaune indien.

Tropaeoline anderer Nüancen (namentlich Orange) werden gebildet durch Einwirkung von Diazobenzolsulfosäure auf ein- und zweiatomige Phenole, sowie auf Naphtole (Naphtol-Orange I und II oder Tropaeolin 000 und 0000 etc.). Diesen Farbstoffen ähnlich, nur mehr in Gelb übergehend, sind die Croceïn-Orange und die Orange-G, welche durch Einwirkung von Diazobenzol auf β-Naphtolsulfosäure, bezw. -disulfosäure entstehen.

Naphtolorange I, Orange I oder Tropaeolin 000: $C^6H^4(SO^3Na).N^2.C^{10}H^6.OH$, α-naphtol-azobenzolsulfosaures Natrium, bildet orangegelbe, in Wasser leicht lösliche Blättchen, deren Lösung durch Alkaliüberschuss schön carmoisinroth gefärbt wird. Durch Einwirkung von Diazobenzolsulfosäure auf alkalische α-Naphtollösung darstellbar.

Naphtolorange II, Orange II, Tropaeolin 0000, Chrysaurin, ist die dem Orange I entsprechende β-Naphtolverbindung. Scharlachrothes Pulver, dessen Lösung durch Alkalien nicht verändert wird.

Tropaeolin Y, Sulfo-Oxyazobenzol: $C^6H^4(SO^3Na).N^2.C^6H^4.OH$, durch Einwirkung von Diazobenzolsulfosäure auf Phenolnatrium darstellbar, bildet gelbe Blättchen. Die in entsprechender Weise aus Resorcinnatrium darstellbare Verbindung bildet das Tropaeolin 0 oder das Resorcingelb.

III. Chinonimidfarbstoffe.

Die als „Chinonimidfarbstoffe" zusammengefassten Farbstoffe, die Indamine, Indophenole, Azinfarbstoffe, Induline etc., stehen direct oder indirect zu den im isolirten Zustande noch nicht bekannten Chinonimiden:

$C^6H^4\begin{matrix}O\\O\end{matrix}$ $C^6H^4\begin{matrix}NH\\O\end{matrix}$ $C^6H^4\begin{matrix}NH\\NH\end{matrix}$

Chinon Chinonimide,

in Beziehung.

1. Indamine. Als „Indamine" bezeichnet man grüne, violette und blaue Farbstoffe, welche durch Einwirkung von Nitrosodimethylanilin (siehe S. 956) auf aromatische Aminbasen oder durch Oxydation (in der Kälte) eines Gemisches von Para-Diaminen und Monaminen entstehen.

Phenylenblau: $C^{12}H^{11}N^3$ oder $N<\begin{matrix}C^6H^4.NH^2\\C^6H^4.NH\end{matrix}$, entsteht durch Oxydation eines Gemisches von Anilin und Paraphenylendiamin: $C^6H^4(NH^2)^2$ 1, 4. Bildet wasserlösliche, blaugrün gefärbte Salze. Phenylengrün: $C^{12}H^7(CH^3)^4N^3$, Bindschedler'sches Grün, durch Oxydation von Dimethyl-Paraphenylendiamin und Dimethylanilin entstehend, bildet schön grün gefärbte Salze.

Toluylenblau: $C^{15}H^{18}N^4$, bildet sich beim Vermischen der Lösung von salzsaurem Nitrosodimethylanilin und Metatoluylendiamin. Das salzsaure Salz krystallisirt in kupferglänzenden, in Wasser mit schön blauer Farbe löslichen Nadeln.

2. Indophenole. „Indophenole (Indoaniline)" sind blaue Farbstoffe, die durch Oxydation eines Gemisches von Paradiaminen und Phenolen

entstehen, z. B. Phenolblau: $C^{14}H^{14}N^2O$ oder $N<\begin{matrix}C^6H^4 . N(CH^3)^2\\ C^6H^4 . O\end{matrix}$, Indoanilin, welches durch Oxydation von Dimethyl-Paraphenylendiamin und Phenol gebildet wird. Durch Kochen mit Natronlauge geht dasselbe in das eigentliche, im isolirten Zustand nicht bekannte Indophenol: $N<\begin{matrix}C^6H^4 . OH\\ C^6H^4 . O\end{matrix}$, Chinonphenolimid, über, welches in Alkohol mit rother, in Ammoniak und Natronlauge mit blauer Farbe löslich ist (s. S. 958). Technisch werden von den Indophenolen das durch Oxydation von Dimethyl-Paraphenylendiamin und α-Naphtol erzeugte α-Naphtolblau: $C^{18}H^{16}N^2O$, und das entsprechende β-Naphtolblau als Farbstoff in der Zeugdruckerei verwendet, und zwar, analog der Indigküpe, in Form ihrer alkalilöslichen Leukoverbindung.

Muscarin: $C^{18}H^{16}N^2O^2$, wird ein Farbstoff genannt, der als freie Base violettroth, in seinen Salzen blau, mit grünem Schiller, gefärbt ist. Derselbe entsteht durch Einwirkung von Nitrosodimethylanilin auf Dioxynaphtalin.

Gallocyanin: $C^{15}H^{12}N^2O^5$, Violett solide, durch Einwirkung von Nitrosodimethylanilin auf Gallussäure darstellbar, erzeugt, unter Anwendung von Chromoxydbeize, ein sehr beständiges Blauviolett.

Nilblau: $C^{20}H^{19}N^3O$, HCl, ist ein schön blaugrüner Farbstoff, welcher beim Erhitzen von α-Naphtylamin mit der Nitrosoverbindung des Diäthyl-Metaamidophenols: $C^6H^3(NO)\begin{cases}OH\\ N(C^2H^5)^2\end{cases}$, gebildet wird.

Auramin: $C^{17}H^{21}N^3$, HCl, krystallisirt in schön goldgelben, in Wasser leicht löslichen Nadeln, welche von Stilling als Antisepticum: *Pyoktaninum aureum*, sowie in der Kattundruckerei (Auramin färbt Baumwolle, die mit Tannin gebeizt ist, schön gelb) Verwendung finden. Darstellbar durch Zusammenschmelzen von Salmiak mit Tetramethyldiamidobenzophenon (durch Einwirkung von $COCl^2$ auf Dimethylanilin erhältlich).

Tartrazin wird ein schön gelber Farbstoff genannt, welcher durch Einwirkung von Phenylhydrazinsulfosäure auf Dioxyweinsäure dargestellt wird (s. S. 563).

3. Azinfarbstoffe. „Azinfarbstoffe" sind als Derivate des Azophenylens, Phenazins: $C^6H^4<\begin{matrix}N\\ |\\ N\end{matrix}>C^6H^4$, zu betrachten. Die Azingruppe: $>N—N<$, vertritt in jedem Benzolkern zwei in der Orthostellung befindliche Wasserstoffatome.

Das Azophenylen: $C^6H^4 : N^2 : C^6H^4$, durch Destillation von azobenzoësaurem Baryum oder durch Leiten von Anilin durch glühende Röhren darstellbar, bildet gelbe, bei 171° C. schmelzende, sublimirbare Nadeln.

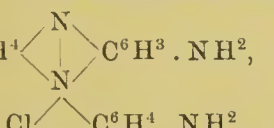
Die Amidazine werden als Eurhodine, die Oxyazine als Eurhodole bezeichnet. Von den Eurhodinen findet das Toluylenroth (Neutralroth): $C^{15}H^{16}N^4$, technische Verwendung. Dasselbe entsteht durch Erhitzen des Toluylenblaus, sowie durch Oxydation eines Gemisches von Dimethylparaphenylendiamin: $C^6H^4(NH^2)N(CH^3)^2$, mit Meta-Toluylendiamin: $C^6H^3(CH^3)(NH^2)^2$. Orangerothe, 4 Mol. H^2O enthaltende Krystalle, die bei 150° in die blutroth gefärbte, wasserfreie Verbindung übergehen. Die alkoholische und ätherische Lösung zeigt starke Fluorescenz.

Zu den Azinfarbstoffen gehört auch das Wollschwarz, welches durch Einwirkung von Diazobenzoldisulfosäure auf Paratolyl-β-Naphtylamin entsteht. Bronzeglänzendes Pulver, welches sich mit violettblauer Farbe in heissem Wasser löst.

Als Safranine fasst man eine Anzahl rothgelber, zu den Azinen gehörender Farbstoffe zusammen, welche 4 Atome Stickstoff enthalten und stark basischen Charakter besitzen. Sie bilden drei Reihen von Salzen, von denen die Monacide, ebenso wie die Basen selbst, roth, die Diacide blau und die Triacide grün gefärbt sind. Die Diacide und Triacide sind nur wenig beständig. Durch Reduction werden die Safranine in farblose Leukoverbindungen übergeführt.

Zur Darstellung der Safranine oxydirt man ein Gemisch aus 1 Mol. eines Paradiamins und 2 Mol. Monamin.

Das einfachste Safranin ist das Phenosafranin: $C^{18}H^{14}N^4$, HCl, oder



$C^6H^4(NH^2)^2$, und 2 Mol. Anilin darstellbar. Blaugrün glänzende, mit rother Farbe lösliche Krystalle.

Das Safranin des Handels ist das Tolusafranin: $C^{21}H^{20}N^4$, HCl, durch Oxydation von 1 Mol. Paratoluylendiamin: $C^6H^3(CH^3)(NH^2)^2$, und 2 Mol. Orthotoluidin darstellbar. Röthlichbraune Nadeln, deren rothgelbe Lösung durch starke Salzsäure blau, durch concentrirte Schwefelsäure grün gefärbt wird.

4. Induline. Unter den Bezeichnungen Indulin, Nigrosin, Bengalin, Bleu-noir, Gris-Coupier findet eine Anzahl blauer, grauer und schwarzer, dem eigentlichen, oder Phenyl-Indulin nahestehende Farbstoffe in Färberei, Druckerei, Tinten- und Lackfabrikation als Ersatz des Indigos Verwendung. Die in Alkohol löslichen Induline bestehen aus den salzsauren oder schwefelsauren Salzen der Farbstoffbasen, die in Wasser löslichen aus den Alkalisalzen der Sulfosäuren. Die Induline entstehen bei der Einwirkung von Amidoazobenzol, Azobenzol oder Nitrobenzol auf salzsaures Anilin.

Azodiphenylblau: $C^{18}H^{15}N^3$, Phenyl-Indulin, Coupier's Blau, Violanilin, wird gebildet durch Erhitzen von Amidoazobenzol mit salzsaurem Anilin:

$$C^6H^5.N^2.C^6H^4.NH^2 + C^6H^5.NH^2, HCl = C^{18}H^{15}N^3 + NH^4Cl.$$

Sein salzsaures Salz bildet ein tief blaues, in Wasser unlösliches, in Alkohol lösliches Pulver.

Das Phenyl-Indulin geht in einen noch werthvolleren blauen Farbstoff, Indulin 6 B: $C^{36}H^{27}N^5$, über, wenn es bei Gegenwart von Anilin mit salzsaurem Anilin längere Zeit auf 160 bis 170° C. erhitzt wird. Letzteres Indulin kommt gewöhnlich als Natriumsalz der entsprechenden Sulfosäure in den Handel.

Die dem Phenyl-Indulin entsprechenden Naphtyl-Induline finden als Rosinduline und Isorosinduline als rothe Farbstoffe Verwendung. Das einfachste Rosindulin: $C^{28}H^{19}N^3$, entsteht durch Erhitzen von Benzolazo-Naphtylamin: $C^6H^5.N^2.C^{10}H^7.NH^2$, mit Anilin und salzsaurem Anilin. Die Disulfosäure dieses Rosindulins bildet den orseillerothen Farbstoff Azocarmin.

Das zur Herstellung von Tinte benutzte Nigrosin wird erhalten, indem man Nitrobenzol, Anilin und Salzsäure mit Eisenspänen längere Zeit auf 180 bis 220° C. erhitzt, oder indem man salzsaures Anilin und Toluidin

mit Arsensäure zunächst auf 100° C. und dann auf 220 bis 240° C. erhitzt. Hierauf wird die auf die eine oder die andere Weise erhaltene Masse in kochendem Wasser gelöst, die Lösung mit etwas mehr Natronlauge versetzt, als zur Neutralisation der vorhandenen Säuren erforderlich ist, und alsdann das unveränderte Anilinöl abdestillirt. Die zurückbleibende Basis wird hierauf von der Flüssigkeit getrennt, ausgewaschen, gepulvert, mit Salzsäure neutralisirt und das gebildete salzsaure Salz durch Kochsalz aus seiner Lösung abgeschieden. Das so gewonnene Nigrosin bildet eine amorphe, schwarze Masse, die sich in reinem Wasser mit blauschwarzer Farbe löst.

IV. Phenolfarbstoffe.

Die Phenolfarbstoffe sind als Abkömmlinge des Benzophenols und der Kresole zu betrachten. Ueber Pikrinsäure siehe S. 983, über das *Grénat soluble* S. 984 und über das Victoriagelb S. 994.

Rosolsäuren. Die Pararosolsäuren: $C^{19}H^{14}O^3$ (Aurin), und die Rosolsäure: $C^{20}H^{16}O^3$, bilden die färbenden Bestandtheile des als Corallin, Jerichoroth, Phenylroth, bisweilen auch schlechtweg als Rosolsäure oder Aurin bezeichneten rothbraunen Farbstoffes.

Pararosolsäure: $C^{19}H^{14}O^3$ (Aurin), wird gebildet durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Pararosanilin und Zersetzen der hierbei zunächst erzeugten Diazoverbindung durch Kochen mit Wasser. Sie entsteht ferner beim Erhitzen von Phenol, Oxalsäure und Schwefelsäure:

$$3\,C^6H^5.OH + C^2H^2O^4 = C^{19}H^{14}O^3 + CH^2O^2 + 2\,H^2O.$$

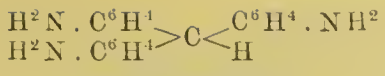
Die reine Pararosolsäure krystallisirt aus heisser Salzsäure in gelbrothen, blaugrün glänzenden Nadeln, welche sich nicht in Wasser, wohl aber in Alkohol (gelbroth), Salzsäure, Essigsäure und Alkalien (scharlachroth) lösen. Durch Erhitzen mit Ammoniak wird Pararosanilin regenerirt; als Zwischenproduct entsteht hierbei das sogenannte Paeonin (rothe Corallin). In ähnlicher Weise wird beim Erhitzen der Pararosolsäure mit Anilin Triphenylpararosanilin und als Zwischenproduct das sogenannte Azulin, Phenylblau, Rosolblau, gebildet. Durch Reductionsmittel geht die Pararosolsäure in die in farblosen Nadeln krystallisirende Leukopararosolsäure oder das Leukaurin: $C^{19}H^{16}O^3$, über.

Rosolsäure: $C^{20}H^{16}O^3$, entsteht durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Rosanilin und Kochen der auf diese Weise gebildeten Diazoverbindung mit Wasser, sowie beim Erhitzen von kresolhaltigem Phenol mit Oxalsäure und Schwefelsäure:

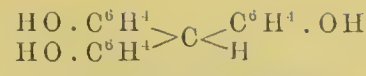
$$2\,C^6H^5.OH + C^7H^7.OH + C^2H^2O^4 = C^{20}H^{16}O^3 + CH^2O^2 + 2\,H^2O.$$

Die Rosolsäure ist der Pararosolsäure sehr ähnlich. Aus verdünntem Alkohol scheidet sie sich in metallisch glänzenden, grünlichen Blättchen aus, welche in dem Verhalten gegen Lösungsmittel und gegen Agentien vollständig dem der Pararosolsäure gleichen. Durch Erhitzen mit Ammoniak wird aus Rosolsäure Rosanilin, durch Einwirkung reducirender Agentien farblose Leukorosolsäure: $C^{20}H^{18}O^3$, gebildet.

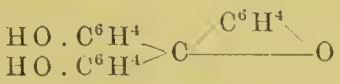
Die beiden Rosolsäuren stehen in naher Beziehung sowohl zu den beiden Rosanilinen, als auch zu deren Grundkohlenwasserstoffen, dem Triphenylmethan, bezüglich Diphenyltolylmethan. Ebenso wie die Leukorosaniline als die Triamidoverbindungen jener Kohlenwasserstoffe aufzufassen sind (vergl. S. 1142), erscheinen die beiden Leukorosolsäuren als deren Trioxyderivate:



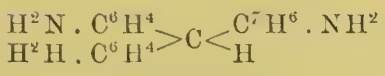
Paraleukanilin
(Triamidotriphenylmethan)



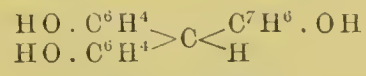
Leukopararosolsäure
(Trioxytriphenylmethan)



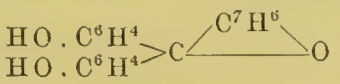
Pararosolsäure



Leukanilin
(Triamidodiphenyltolylmethan)



Leukorosolsäure
(Trioxydiphenyltolylmethan)



Rosolsäure.

Das Corallin (käufliche Rosolsäure) wird erzeugt, indem man 1 Thl. Phenol nach und nach mit $^2/_3$ Thln. concentrirter Schwefelsäure versetzt und alsdann der Mischung, nachdem sie zuvor zehn Stunden lang im Dampfbad erhitzt worden ist, 0,7 Thle. entwässerter Oxalsäure auf einmal zufügt. Das Gemenge wird hierauf noch so lange auf 125 bis 130° C. erhitzt, bis die Entwickelung von Kohlenoxyd und von Kohlensäureanhydrid nachlässt, und alsdann das Reactionsproduct noch warm in kochendes Wasser gegossen, mit letzterem ausgewaschen und schliesslich getrocknet.

Das Corallin bildet eine spröde, amorphe, rothbraune, metallgrün glänzende Masse, welche unlöslich in Wasser ist, sich dagegen in Alkohol mit rothbrauner, in Aetzalkalien mit scharlachrother Farbe löst. Das Corallin ist ein Gemenge verschiedener Körper, von denen die Pararosolsäure bezüglich ihrer färbenden Eigenschaften der wichtigste ist. War das zur Darstellung verwendete Phenol kresolhaltig, so enthält das Corallin neben Pararosolsäure auch Rosolsäure. Ausser diesen Körpern enthält das Corallin noch verschiedene andere Stoffe, wie z. B. die farblose Pseudorosolsäure: $C^{20}H^{16}O^4$, und das braun gefärbte Corallinphtaleïn: $C^{20}H^{14}O^4$.

Das Corallin (käufliche Rosolsäure) dient ausser zu Färbereizwecken als Indicator in der Maassanalyse (Alkalimetrie). Zu letzterem Zweck findet eine alkoholische, 1 : 100 bereitete Lösung Verwendung.

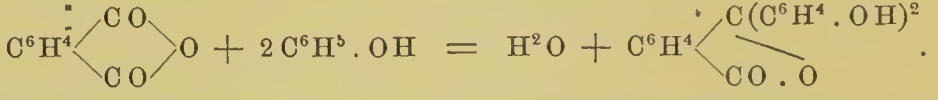
Phenacetolin oder Phenaceteïn: $C^{16}H^{12}O^2$, wird erhalten, indem man 10 g Phenol, 20 g Essigsäureanhydrid und 20 g Chlorzink 20 bis 30 Minuten am Rückflusskühler kocht. Die erhaltene Masse wird mit Wasser ausgewaschen und dann mit 5procentiger Salzsäure digerirt. Beim Neutralisiren der nach längerem Stehen geklärten Lösung mit Ammoniak scheidet sich das Phenacetolin in rothen Flocken aus. Es ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Da die Lösung desselben durch Säuren und Aetzalkalien nur gelb, durch Alkalicarbonate roth gefärbt wird, so ist es als Indicator zur maassanalytischen Bestimmung von Aetzalkalien neben Alkalicarbonat empfohlen worden.

Dinitrosoresorcin: $C^6H^2(NO)^2(OH)^2$, durch Einwirkung von salpetriger Säure auf wässerige Resorcinlösung entstehend, krystallisirt aus Alkohol in gelbbraunen, bei 115° C. verpuffenden Blättchen. Dasselbe färbt Baumwolle, die mit Eisenoxydsalz gebeizt ist, dunkelgrün: Echtgrün.

V. Phtaleïne.

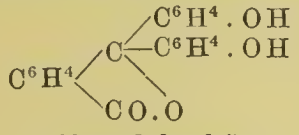
Die als Phtaleïne bezeichneten Farbstoffe entstehen durch Einwirkung von Phtalsäureanhydrid (1 Mol.) auf ein- und mehratomige Phenole (2 Mol.) bei Gegenwart von concentrirter Schwefelsäure.

Phenolphtaleïn: $C^{20}H^{14}O^4$, wird erhalten durch Erhitzen von 10 Thln. Phenol mit 5 Thln. Phtalsäureanhydrid und 4 Thln. concentrirter Schwefelsäure auf 115 bis 120° C. während 10 bis 12 Stunden. Die Masse wird hierauf mit Wasser ausgekocht, alsdann in warmer verdünnter Natronlauge gelöst und durch Essigsäure das Phtaleïn gefällt. Das gefällte Phenolphtaleïn wird hierauf in der sechsfachen Menge absoluten Alkohols gelöst, die Lösung durch Kochen mit Thierkohle entfärbt, der Alkohol abdestillirt und die rückständige Lösung durch Zusatz von Wasser gefällt. Beim Erwärmen wird das abgeschiedene Phenolphtaleïn krystallinisch:

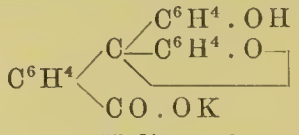


Das Phenolphtaleïn bildet ein weisses oder gelblichweisses, krystallinisches Pulver, welches in Wasser fast unlöslich ist, sich dagegen leicht in Alkohol und in Aetzalkalien (fuchsinroth) löst. Säuren, auch Kohlensäure, entfärben letztere Lösung. Auch durch Zusatz concentrirter Aetzalkalilaugen verschwindet die Rothfärbung der Phenolphtaleïnsalzlösung; beim Verdünnen mit Wasser kehrt dieselbe zurück. Durch Kochen mit Zinkstaub in alkalischer Lösung wird es, wie alle Phtaleïne, in eine farblose Leukoverbindung, das Phenolphtalin: $C^{20}H^{16}O^4$, Dioxytriphenylmethancarbonsäure (s. unten), vom Schmelzp. 162° C. verwandelt. Beim Schmelzen mit Kalihydrat geht das Phenolphtaleïn in Dioxybenzophenon: $C^6H^4(OH)—CO—C^6H^4(OH)$, vom Schmelzp. 210° C. und in Benzoësäure über.

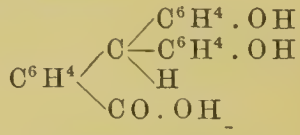
Bei dem Uebergang des farblosen Phenolphtaleïns in seine roth gefärbten Alkalisalze scheint die lactonartige Bindung gelöst und ein Hydroxyl in ein chinonartig gebundenes Sauerstoffatom verwandelt zu werden:



Phenolphtaleïn



Kaliumsalz



Phenolphtalin.

Das Phenolphtaleïn dient in Gestalt einer 1 : 100 bereiteten alkoholischen Lösung als empfindlicher Indicator in der Maassanalyse (Alkalimetrie). Dasselbe ist zu diesem Zwecke nicht verwendbar bei Gegenwart von Ammoniaksalzen. Auch die Gegenwart von viel Alkohol, sowie erhöhte Temperatur schwächen die Empfindlichkeit des Phenolphtaleïns als Indicator ab.

Tetrajodphenolphtaleïn: $C^{20}H^{10}J^4O^4$, Nosophen, soll als Jodoformersatz dienen; gelbes, geruchloses, in Wasser unlösliches, bei 255° C. schmelzendes Pulver. Das Natriumsalz desselben wird als Antinosin bezeichnet. Dasselbe bildet ein blaues, in Wasser lösliches Pulver. Das Wismuthsalz des Tetrajodphenolphtaleïns wird Eudoxin genannt; röthlichbraunes, in Wasser unlösliches Pulver (Classen).

Resorcinphtaleïn: $C^{20}H^{12}O^5$, Fluoresceïn, entsteht durch Erhitzen von 5 Thln. Phtalsäureanhydrid mit 7 Thln. Resorcin auf 195 bis 200° C. Ist die Masse nach dem Aufschäumen fest und trocken geworden, so wird sie mit Wasser ausgekocht, alsdann in Natronlauge gelöst und aus dieser Lösung das Fluoresceïn durch eine Säure gefällt:

$$C^8H^4O^3 + 2\,C^6H^4(OH)^2 = C^{20}H^{12}O^5 + 2\,H^2O.$$

Das durch Säuren ausgefällte Fluoresceïn bildet ein gelbrothes, das aus Alkohol umkrystallisirte ein dunkelrothes, krystallinisches Pulver, welches in Wasser, Aether und Benzol fast unlöslich, in Alkohol mit gelbrother Farbe und grüner Fluorescenz löslich ist. In Aetzalkalilaugen löst es sich mit schön rother Farbe auf und zeigt dann, selbst noch in den verdünntesten Lösungen, eine prachtvolle, grüngelbe Fluorescenz.

Als die Grundsubstanz des Fluoresceïns wird das Fluoran, Phenolphtaleïnanhydrid: $C^{20}H^{12}O^3$, betrachtet, welches in kleiner Menge als Nebenproduct bei der Darstellung des Phenolphtaleïns resultirt. Das Fluoran bildet farblose, bei 180° C. schmelzende Nadeln, deren Lösung in concentrirter Schwefelsäure gelbgrün fluorescirt.

Das Natriumsalz des Fluoresceïns wird Uranin genannt.

Tetrabromfluoresceïn: $C^{20}H^8Br^4O^5$, welches das als Farbstoff geschätzte Eosin darstellt, bildet sich bei der Einwirkung von Brom auf in Eisessig suspendirtes Fluoresceïn. Es ist ein gelb- bis braunrothes Pulver. Das Eosinkalium: $C^{20}H^6K^2Br^4O^5 + 6H^2O$, bildet als „wasserlösliches Eosin" Handelsproduct. Es krystallisirt in rothen, goldgrün schimmernden Blättchen, welche sich in Wasser und in Alkohol mit schön morgenrother Farbe lösen und Wolle und Seide schön rosa färben.

Methyleosin und Aethyleosin, bereitet durch Erhitzen von Eosin mit Methyl-, bezüglich Aethylalkohol und Schwefelsäure, dienen in Gestalt ihrer Kaliumsalze als Primerose und Erythrin zu Färbereizwecken. Zu dem gleichen Zweck findet Tetrajodfluoresceïn: $C^{20}H^8J^4O^5$, als Erythrosin, Dianthin; Benzylfluoresceïn: $C^{20}H^{11}(C^7H^7)O^5$, als Chrysolin; Dinitrodibromfluoresceïn: $C^{20}H^8Br^2O^5(NO^2)^2$, als Safrosin, Napolin, Daphnin, Kaiserroth, Lutetienne oder Eosinscharlach; Di- und Tetrachlorfluoresceïn als Phloxin, Cyanosin oder *Rose bengale* Verwendung.

Tetrajodfluoresceïn, Jodeosin: $C^{20}H^8J^4O^5$, dient als Indicator bei der maassanalytischen Bestimmung der Alkaloïde (s. dort). Dasselbe bildet ein scharlachrothes, krystallinisches Pulver, welches sich in Weingeist mit tiefrother, in Aether mit gelbrother Farbe löst. In Wasser, welches mit einer Spur Salzsäure versetzt ist, ist es vollständig unlöslich.

Prüfung. Um die Brauchbarkeit des Jodeosins als Indicator zu constatiren, übergiesse man in einer Flasche aus weissem Glase 100 ccm Wasser mit einer 1 cm hohen Schicht Aether, füge einen Tropfen $^1/_{100}$-Normal-Salzsäure und fünf Tropfen Jodeosinlösung (1 : 500 in Alkohol) zu und schüttele kräftig um; die wässerige Schicht muss alsdann ungefärbt bleiben. Fügt man hierauf der Mischung zwei Tropfen $^1/_{100}$-Normal-Kalilauge zu, so muss nach erneutem kräftigen Schütteln die untere wässerige Schicht blassrosa gefärbt erscheinen.

Zu dem Fluoresceïn steht in Beziehung der in Form seines Chlorzinkdoppelsalzes als Pyronin oder auch als *Rose* bezeichnete Farbstoff: $(CH^3)^2N . C^6H^3 < {CH \atop O} > C^6H^3 . N(CH^3)^2$, Cl. Derselbe entsteht aus dem Einwirkungsproduct des Formaldehyd auf Dimethyl-Meta-Amidophenol: $C^6H^4 {OH \atop N(CH^3)^2} {1 \atop 3}$, dem Dioxy-Tetramethyldiamidodiphenylmethan: $(CH^3)^2N . C^6H^3 < {OH \quad HO \atop CH^2} > C^6H^3 . N(CH^3)^2$, durch Behandeln mit wasserentziehenden und oxydirenden Agentien. Das Pyronin besitzt in Lösung eine schön rothe Farbe mit gelber Fluorescenz. Auf Seide und mit Tannin gebeizter Baumwolle erzeugt es ein schönes Rosa.

Seine Lösung wird durch Alkalien allmälig entfärbt; Mineralsäuren färben dieselben gelb.

Pyrogallolphtaleïn: $C^{20}H^{10}O^7$, Galleïn, durch Erhitzen von Pyrogallussäure mit Phtalsäureanhydrid entstehend, bildet braunrothe, blau schillernde Krystalle, die sich in Alkohol mit dunkelrother, in Kalilauge mit blauer Farbe lösen. Concentrirte Schwefelsäure verwandelt in der Wärme das Galleïn in einen blauen Farbstoff, das Coeruleïn: $C^{20}H^8O^6$.

Rhodamine werden prächtig roth und mit starker Fluorescenz färbende Phtaleïne genannt, welche durch Erhitzen von Phtalsäureanhydrid, Metaamidophenol oder dessen Dialkylderivaten, mit concentrirter Schwefelsäure erhalten werden. Den Rhodaminen verwandte Farbstoffe entstehen auch, wenn an Stelle von Phtalsäureanhydrid Bernsteinsäureanhydrid angewendet wird.

In naher Beziehung zu den Rosolsäuren und den Phtaleïnen stehen die Farbstoffe, welche durch Einwirkung von Benzotrichlorid auf Phenole gebildet werden. Hierzu gehört z. B. das Benzaurin: $C^{19}H^{14}O^2$, welches die Faser goldgelb färbt.

VI. Naphtalinfarbstoffe.

Von den Farbstoffen, welche sich vom Naphtalin ableiten, sind bereits früher das Campobello- und Martiusgelb, sowie das Naphtalizarin und die Naphtolorangen erwähnt worden. Von den übrigen, sehr zahlreichen Naphtalinfarbstoffen mögen im Nachstehenden nur noch einige der bekanntesten eine kurze Erörterung finden.

Als Naphtolgelb S. finden die Salze der Dinitronaphtolsulfosäure Verwendung.

Unter dem Namen Naphtolgrün wird die Eisenverbindung der durch Einwirkung von salpetriger Säure auf β-Naphtolsulfosäure entstehenden Nitrosoverbindung in der Wollfärberei verwendet.

Als Magdalaroth, Sudanroth oder Naphtalinroth findet das salzsaure Salz des Azodinaphtylamins: $C^{30}H^{21}N^3$, $HCl + H^2O$, in der Seidenfärberei Verwendung. Nach Julius kommt demselben die Formel $C^{30}H^{20}N^4$ zu, und steht es zu den Safraninen in Beziehung. Dasselbe wird gebildet beim Erhitzen von Amidoazonaphtalin (durch Einwirkung von salpetriger Säure auf erwärmte alkoholische Naphtylaminlösung entstehend) mit Naphtylamin:

$$C^{10}H^7.N^2.C^{10}H^6.NH^2 + C^{10}H^7.NH^2 = NH^3 + C^{30}H^{21}N^3.$$

Das Magdalaroth krystallisirt in grünen, metallglänzenden Nadeln, welche sich in Alkohol mit prächtig rother Farbe lösen. Die alkoholische Lösung zeigt einen starken Dichroismus, indem sie im durchfallenden Licht durchsichtig rosenroth, im reflectirten Licht undurchsichtig feuerfarbig erscheint.

Bordeaux R. und Bordeaux-G. entstehen als schön bordeauxrothe Farbstoffe bei der Einwirkung von Diazonaphtalinchlorid: $C^{10}H^7.N^2.Cl$ (aus salzsaurem Naphtylamin und Natriumnitrit darstellbar), auf eine alkalische Lösung der beiden isomeren β-Naphtoldisulfosäuren. Das Echtroth, Roccellin, Amaranthroth oder Croceïn wird gebildet bei der Einwirkung von Diazonaphtalinsulfosäure auf β-Naphtolsulfosäure. Auch die als *Rouge français* und als Biebricher Scharlach bezeichneten rothen Farbstoffe gehören letzterer Gruppe von Naphtalinderivaten an. Zu ihrer Darstellung werden die Sulfosäuren des Amidoazobenzols in Diazoverbindungen verwandelt und diese in alkalischer Lösung mit β-Naphtol in Reaction versetzt.

Als Ponceau R. wird ein schön rother Farbstoff bezeichnet, welcher durch Einwirkung von β-Naphtoldisulfosäure auf die Diazoverbindung des Xylols entsteht. Ponceau RR. und Ponceau RRR. sind höhere Homologe von Ponceau R.

Coccinin, ein scharlachrother Farbstoff, ist das Einwirkungsproduct von β-Naphtoldisulfosäure auf Diazoanisol; Croceïn-Scharlach das Reactionsproduct zwischen β-Naphtolsulfosäure und Diazobenzolsulfosäure.

Congoroth: $\begin{matrix} C^6H^4—N^2—C^{10}H^5(NH^2)SO^3Na \\ | \\ C^6H^4—N^2—C^{10}H^5(NH^2)SO^3Na \end{matrix}$, färbt Baumwolle in alkalischer Lösung scharlachroth. Die rothe Farbe wird selbst durch sehr verdünnte Säuren in Blau übergeführt, da die freie Sulfosäure eine blaue, ihre Salze eine rothe Farbe zeigen. Zur Darstellung des Congoroths führt man Benzidin durch Einwirkung von salpetriger Säure in eine Tetraazoverbindung über und lässt diese auf α-Naphtylaminsulfosäure reagiren.

Durch Einwirkung der Tetraazoverbindung des Benzidins auf Sulfanilsäure und Phenol entsteht das Congogelb, durch Einwirkung auf salicylsaures Natrium das Chrysamin oder Flavophenin, beides gelbe Baumwollenfarbstoffe.

VII. Anthracenfarbstoffe.

Von den Farbstoffen, die sich vom Anthracen ableiten, sind das Alizarin, das Purpurin, die Alizarinorange und das Alizarinblau als die wichtigsten zu bezeichnen. Ueber deren Darstellung und Eigenschaften siehe unter Anthracen. Zu den Anthracenfarbstoffen gehören ferner das Alizaringrün und das Alizarinindigblau, welche beim Erhitzen von Alizarinblau mit rauchender Schwefelsäure entstehen.

Anwendung der Theerfarbstoffe. Die Art und Weise, in der die Theerfarbstoffe auf der Faser befestigt werden, ist bei Seide und Wolle eine sehr einfache. Mit Ausnahme des Anilinschwarzes, welches erst aus geeigneten Mischungen direct auf der Faser erzeugt wird, und des Alizarins, bei dem eine vorhergehende Beizung der zu färbenden Stoffe nöthig ist (siehe S. 1133), geschieht die Anwendung der Theerfarbstoffe zum Färben animalischer Fasern derartig, dass man die gebleichten und die gereinigten Gespinnste oder Gewebe in verdünnte wässerige oder alkoholische Lösungen der betreffenden Farbstoffe einbringt und sie darin so lange hin und her bewegt, bis die Faser den gewünschten Farbenton angenommen hat. Das Färben von Seide geschieht gewöhnlich in 30 bis 40° C. warmen Farbstofflösungen, das Färben von Wolle in Lösungen von 75 bis 80° C. Um die Farbennüance noch etwas feuriger zu machen, fügt man bisweilen der Farbstofflösung eine kleine Menge Alaun oder Zinnsalz zu.

Ein Theil der Theerfarbstoffe liefert nur in neutraler oder schwach essigsaurer Lösung (Bade) schöne Nüancen, z. B. das Rosanilin und viele seiner Abkömmlinge, ein anderer Theil erfordert dagegen die Gegenwart einer Säure oder eines sauren Salzes, um als Farbstoff vollständig zur Geltung zu kommen, z. B. die meisten Sulfosäuren und die Phtaleïne.

Die vegetabilische Faser ist, mit Ausnahme der Jute, nicht ohne Weiteres im Stande, die Theerfarbstoffe direct zu fixiren. Um daher Baumwolle damit zu färben, ist es nöthig, dieselbe zuvor zu „animalisiren", d. h. sie mit Eiweiss, Caseïn, Leim oder anderen thierischen Stoffen zu imprägniren, oder sie zuvor mit Beizmitteln, wie Aluminium- und Zinnsalzen, oder mit Tannin, Oelsäure etc. zu behandeln.

Ausser zum Färben von Seide, Wolle und Baumwolle dienen die Theerfarbstoffe auch zum Färben von Leder, Federn, Horn, Elfenbein, Stroh, Papier, Tapeten, Spielwaaren etc., sowie zur Herstellung von Tinten, gefärbten Firnissen, Lacken etc. Nicht unbeträchtliche Mengen von Theerfarben finden auch in der Zeugdruckerei, sowie zur Herstellung von Druckfarben überhaupt Verwendung.

D. Aetherische Oele.

Als ätherische Oele bezeichnet man Gemenge chemisch differenter, stark riechender, besonders im Pflanzenreich fertig gebildet vorkommender flüchtiger Verbindungen. Obschon die überwiegende Mehrzahl der ätherischen Oele ihrer chemischen Natur nach der Gruppe der aromatischen Verbindungen angehört oder in naher Beziehung zu derselben steht, so lassen sich dieselben doch nicht direct in diese Verbindungsclasse einreihen, weil sie keine einheitlichen chemischen Individuen, sondern nur Gemenge verschiedener, zum Theil nur unvollkommen erforschter Körper repräsentiren. Das gemeinsame Band, welches die als ätherische Oele bezeichneten Pflanzenstoffe zu einer Gruppe zusammenhält, besteht weniger in dem gemeinsamen chemischen Charakter, als in gewissen äusserlichen, meist physikalischen Merkmalen, die denselben sämmtlich mehr oder minder eigenthümlich sind.

Vorkommen. Wie bereits erwähnt, kommen die ätherischen Oele besonders im Pflanzenreiche, und zwar in den überwiegend meisten Fällen fertig gebildet vor. Der aromatische Geruch der Pflanzen ist gewöhnlich durch das Vorhandensein ätherischer Oele bedingt. Aus thierischen Substanzen ist bisher kein genauer charakterisirtes ätherisches Oel isolirt worden, obschon der starke Geruch mancher thierischer Secrete auf deren Anwesenheit (Ameisenöl, Ambraöl, Zibethöl etc.) hinzudeuten scheint. Einige Pflanzen, bezüglich Pflanzentheile, enthalten die betreffenden ätherischen Oele nicht fertig gebildet, sondern es entstehen letztere erst durch den Zerfall anderer, von der Pflanze gebildeter, geruchloser Verbindungen. Diese, im lebenden und getrockneten Zustand geruchlosen Pflanzentheile entwickeln meist erst dann einen charakteristischen Geruch, wenn sie genügend zerkleinert mit kaltem Wasser in Berührung gebracht werden. Zu letzterer Art von ätherischen Oelen, den sogenannten Fermentolen, gehört z. B. das ätherische Bittermandelöl und das ätherische Senföl.

Der Gehalt an ätherischem Oel ist in den Pflanzen der verschiedenen Familien, ja häufig sogar in den Vertretern derselben Pflanzengattung, ein sehr verschiedener. Aus den Pflanzen der Familie der Kryptogamen und der Palmen, von denen nur sehr wenige aromatisch riechen, sind bisher ätherische Oele nicht dargestellt worden. Von den phanerogamen Pflanzen, welche meist ätherisches Oel enthalten, sind es besonders die Familien der Aurantiaceen, der Umbelliferen, der Labi-

aten, der Coniferen, der Cruciferen, die sich durch besonderen Reichthum an ätherischem Oel auszeichnen. Gewöhnlich enthalten nicht alle Organe der betreffenden Pflanzen ätherisches Oel; ist letzteres jedoch in den verschiedenen Theilen desselben Gewächses vorhanden, so zeigen sich häufig Unterschiede, sowohl bezüglich der Quantität, als auch der Qualität, wie z. B. in dem Oel aus den Blättern, Blüthen und Früchten der Pomeranzen, aus der Wurzel, dem Stengel und den Früchten des Fenchels, aus der Wurzel, der Rinde und den Blättern des Zimmtstrauches etc. Auf die Menge und die Beschaffenheit der ätherischen Oele hat ferner auch das Klima, der Boden, das Alter und die Entwickelung der Pflanze, die Jahreszeit, sowie die Art der Gewinnung einen gewissen Einfluss. Das ätherische Oel frischer Pflanzentheile ist häufig von dem verschieden, welches dieselben nach vorhergegangenem Trocknen liefern. In den einzelnen Pflanzentheilen befindet sich das ätherische Oel gewöhnlich in besonderen Zellen, Oeldrüsen, welche zerstreut im Zellgewebe, oder auf der Oberfläche der Blätter, oder als Endzellen von Haaren vorkommen.

Darstellung. Die gewöhnlichste Methode der Gewinnung der ätherischen Oele besteht darin, dass man die genügend zerkleinerten Pflanzentheile im frischen oder getrockneten Zustand in Destillirblasen mit Wasser oder mittelst gespannter Wasserdämpfe der Destillation unterwirft. In dem ersteren Falle wird das zu destillirende Material in der Destillirblase mit Wasser direct angerührt und letzteres dann durch den Doppelmantel der Blase oder durch ein Schlangenrohr, in die gespannter Dampf eingeleitet wird, zum Sieden erhitzt. In dem letzteren Falle strömt der Dampf direct in das trockene oder in Wasser in der Destillirblase liegende, ölhaltige Material direct hinein. Obschon der Siedepunkt aller ätherischen Oele wesentlich höher liegt als der des Wassers, so gehen sie doch mit Leichtigkeit mit den Wasserdämpfen über und sammeln sich je nach ihrem specifischen Gewicht auf der Oberfläche oder am Boden des wässerigen Destillats an. Zur Trennung des überdestillirten Oels von dem mit übergegangenen, specifisch schwereren Wasser bedient man sich der sogenannten Florentiner Flaschen (siehe Fig. 97). Um das in dem mit überdestillirten Wasser gelöste ätherische Oel zu gewinnen, scheidet man dasselbe entweder durch Zusatz von Kochsalz ab, oder man unterwirft das mit Oel gesättigte Wasser einer nochmaligen Destillation, bei der man nur die ersten, die Hauptmenge des betreffenden Oeles enthaltenden Antheile sammelt, oder man destillirt es über ein neues Quantum der betreffenden Vegetabilien — Cohobation —.

Fig. 97.

Bei der Darstellung der ätherischen Oele durch Dampfdestillation finden unter Umständen auch Zersetzungen der eiweissartigen oder sonstigen Bestandtheile der angewendeten Materialien in kleinerem oder grösserem Umfange statt. Dieselben machen sich durch einen krautartigen Beigeruch der frisch destillirten ätherischen Oele bemerkbar. Die direct gewonnenen ätherischen Oele sind daher, wenn die Destillation nicht mit der entsprechenden Vorsicht ausgeführt oder zu lange ausgedehnt wurde, noch einer Reinigung,

sei es durch directe Destillation oder durch nochmalige Destillation mit Wasserdämpfen, zu unterwerfen.

Zur Erzielung technisch brauchbarer ätherischer Oele ist es häufig auch erforderlich, die schwerer flüchtigen, weniger angenehm riechenden Bestandtheile der Pflanzen, welche erst am Ende der Destillation oder bei Anwendung von starkem Dampfdruck übergehen, von dem Hauptdestillat zu sondern.

Einige ätherische Oele, welche in besonders reichlicher Menge in den betreffenden Pflanzentheilen enthalten sind und bei denen die Feinheit des Geruchs durch die Destillation beeinträchtigt wird, werden durch Auspressen gewonnen. Letzteres geschieht z. B. mit den ätherischen Oelen der Früchte der verschiedenen Citrusarten. Einige ätherische Oele, die nur in sehr geringer Menge in den betreffenden Vegetabilien enthalten sind, werden auch in der Weise gewonnen, dass man die Riechstoffe der Pflanzentheile mit Fett oder mit fettem Oel extrahirt.

Diese Fettauszüge, „Pommades", werden nach zwei Methoden dargestellt, durch Infusion und durch Enfleurage. Die Infusion erfolgt in grossen, doppelwandigen, verzinnten Kesseln, in welchen das Fett durch Dampf erwärmt und dann unter häufigem Umrühren mit den zu extrahirenden Blüthen zusammengebracht wird. Die so erzielten Fettauszüge werden durch hydraulische Pressen ausgepresst, durch Absetzenlassen und Coliren geklärt und dann als „Pommades" in den Handel gebracht.

Um besonders feine, leicht veränderliche Parfüms dem Fett einzuverleiben, bedient man sich des Verfahrens der Enfleurage. Hierbei werden die frischen Blüthen zwischen Glasplatten, die mit einer dünnen Schicht reinen Fettes überzogen sind, gebracht. Diese Glasplatten werden in Rahmen eingeschoben, die auf einander gestellt, kleine, die Blüthen ringsum einschliessende Kästen bilden. In letzteren nimmt dann das Fett bei gewöhnlicher Temperatur das Parfüm der angewendeten Blüthen auf, namentlich wenn die Blütheneinlage häufig erneuert wird.

Nach letzteren Methoden gewinnt man die Parfüms der Veilchen, Hyacinthen, der Reseda, des Jasmins etc.

Um aus diesen Fettauszügen die sogenannten „Extraits" darzustellen, werden dieselben in kupfernen, mit Rührwerk versehenen Trommeln mit Alkohol extrahirt. Der Alkohol nimmt hierbei fast gar nichts von dem Fett, wohl aber den grössten Theil der Riechstoffe auf.

Zur Gewinnung von sehr feinen Parfüms ist auch die Extraction der betreffenden Pflanzentheile mit Methyl- und Aethylchlorid oder mit anderen, leicht flüchtigen Stoffen, sowie die Benutzung von Vacuumapparaten empfohlen worden.

Patentirte oder terpenfreie ätherische Oele nennt H. Haensel in Pirna die unter Anwendung besonderer, nicht näher bekannter Apparate von Terpenen mehr oder minder befreiten ätherischen Oele. Die von Haensel dargestellten „terpenfreien ätherischen Oele" zeigen einen intensiveren, angenehmeren Geruch und Geschmack, als die gewöhnlichen ätherischen Oele. Sie besitzen ein höheres specifisches Gewicht, sowie eine grössere Löslichkeit in verdünntem Alkohol und auch in Wasser, als die entsprechenden terpenhaltigen Oele.

Das bei der Darstellung der ätherischen Oele durch Destillation mit Wasserdämpfen resultirende wässerige Destillat enthält bisweilen kleine Mengen von freien Fettsäuren, wie z. B. Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Valeriansäure, bisweilen auch geringe Mengen von Methyl- und Aethylalkohol, vermuthlich Zersetzungspro-

ducte von zusammengesetzten, in den betreffenden Pflanzen vorkommenden Aethern, sowie gelegentlich auch kleine Mengen von Schwefelwasserstoff, Ammoniak, Acetaldehyd, Furfurol etc.

Eigenschaften. Die ätherischen Oele bilden bei gewöhnlicher Temperatur Flüssigkeiten, deren Geruch und Geschmack dem Aroma der Pflanzentheile entspricht, aus denen sie dargestellt sind. Bei starker Abkühlung, bisweilen auch schon bei langer Aufbewahrung bei gewöhnlicher Temperatur, scheiden verschiedene ätherische Oele (die sauerstoffhaltigen) feste krystallinische Stoffe — Stearoptene oder Campher — ab, während ein anderer Theil derselben dabei flüssig beibt — das Eleopten —. Bei der Destillation mit Wasserdämpfen gehen sie ohne merkliche Zersetzung über, bei der directen Destillation erleiden einige sauerstofffreie ätherische Oele eine theilweise Polymerisation. Die Consistenz derselben ist eine sehr verschiedene; während einige dünnflüssig und leicht beweglich sind (Terpentinöl, Citronenöl etc.), zeichnen sich andere durch eine gewisse Dickflüssigkeit aus (Copaivaöl, Cubebenöl etc.).

Das specifische Gewicht der zahlreichen Oele der Formel $C^{10}H^{16}$ oder $(C^{10}H^{16})^n$ ist niedriger als das des Wassers (0,85 bis 0,95), wogegen das specifische Gewicht der sauerstoffhaltigen ätherischen Oele sich dem des Wassers nähert, in einigen Fällen sogar noch höher als letzteres ist (Nelken-, Zimmt-, Petersilien-, Senf-, Bittermandelöl etc.). Auch der Siedepunkt liegt bei den sauerstoffhaltigen ätherischen Oelen beträchtlich höher als bei den sauerstofffreien.

Die Mehrzahl der ätherischen Oele ist ungefärbt; bei längerer Aufbewahrung nehmen sie jedoch eine gelbliche bis braune Farbe an. Einzelne grün gefärbte Oele, z. B. Bergamottöl, verdanken ihre Färbung einer geringen Beimengung von Chlorophyll, die blau gefärbten, z. B. die Oele von *Matricaria Chamomilla, Artemisia Absynthium, Achillea millefolium, Anthemis nobilis* etc., dem Gehalt eines mit Wahrscheinlichkeit der Formel $(C^{10}H^{16}O)^n$ entsprechenden Terpenabkömmlings. Diese als Azulen bezeichnete, sehr unbeständige Verbindung scheint in den betreffenden Pflanzen nicht präexistirend vorhanden zu sein, sondern bei der Destillation derselben mit Wasserdämpfen erst gebildet zu werden. Die Azulene verschiedenen Ursprungs stehen nach ihrem chemischen und physikalischen Verhalten zu einander in naher Beziehung. Gelb gefärbt ist das Curcumaöl. Nur wenige ätherische Oele zeigen Fluorescenz, wie z. B. das römische Kümmelöl, das Nigellaöl, das Salbeiöl, das Neroliöl.

Im frisch bereiteten Zustande ist die Reaction der ätherischen Oele, mit wenigen Ausnahmen, eine neutrale; bei längerer Aufbewahrung nehmen sie jedoch theilweise saure Reaction an. Die sauerstofffreien ätherischen Oele besitzen meist Rotationsvermögen, und zwar lenken sie die Polarisationsebene bald nach links, bald nach rechts ab. Einzelne derselben sind sogar in einer links- und in einer rechtsdrehenden Modification bekannt (Terpentin-, Citronenöl etc.). Die sauerstoffhaltigen

ätherischen Oele zeigen nur ein schwaches Rotationsvermögen; viele ihrer sauerstoffhaltigen Bestandtheile sind sogar ohne Einwirkung auf den polarisirten Lichtstrahl. Lichtbrechungsvermögen ist bei vielen ätherischen Oelen in hohem Maasse vorhanden.

In Wasser lösen sich die ätherischen Oele nur wenig auf, obschon das damit geschüttelte Wasser Geruch und Geschmack davon annimmt. Umgekehrt sind auch die ätherischen Oele im Stande, eine kleine Menge Wasser aufzulösen. Das Lösungsvermögen des Alkohols vermindert sich mit dem Wassergehalt, so dass schon in Alkohol von 90 bis 91 Proc. manche der sauerstofffreien ätherischen Oele nur wenig löslich sind. In Aether, Benzol, Chloroform, Eisessig, fetten Oelen und meist auch in Schwefelkohlenstoff lösen sie sich leicht auf. Auf Papier getropft, rufen sie vorübergehend einen durchscheinenden Fleck hervor.

Bei der verschiedenartigen Zusammensetzung, welche die ätherischen Oele besitzen, ist naturgemäss auch ihr Verhalten gegen Agentien ein sehr verschiedenes. Es soll letzteres daher im Wesentlichen bei der Einzelbesprechung der verschiedenen Gruppen, bezüglich deren hauptsächlichsten Vertretern erörtert werden.

Durch Einwirkung von Luft und Licht erleiden die ätherischen Oele nach kürzerer oder längerer Zeit eine Veränderung, welche man als Verharzung bezeichnet. Sie nehmen hierbei allmälig gelbe bis braune Farbe, saure Reaction und dickflüssige Beschaffenheit an und verwandeln sich schliesslich in eine zähe, beinahe feste, harzartige Masse. Durch die Verharzung erleidet der Geruch und der Geschmack der ätherischen Oele eine Veränderung, das specifische Gewicht und der Siedepunkt eine Erhöhung und die Löslichkeit in anderen Flüssigkeiten eine Verminderung.

Im I. anorgan. Theil, S. 123, wurde bereits erwähnt, dass Terpentinöl und andere ätherische Oele die Fähigkeit erlangen, ozonisirend zu wirken, wenn sie mit Luft oder Sauerstoff, bei Lichtzutritt geschüttelt werden. Derartige Oele bleichen z. B. Indigolösung, scheiden aus Jodkalium Jod aus, oxydiren arsenige Säure zu Arsensäure etc. Diese stark oxydirende Eigenschaft des Terpentinöles, welche beim Aufbewahren im Dunkeln jahrelang erhalten bleibt, beruht nach Engler und Weissberg nicht auf einer Beladung desselben mit Ozon oder atomistischem Sauerstoff, sondern auf der Bildung eines leicht zersetzlichen Terpensuperoxyds. Wird „ozonisirtes“ Terpentinöl unter Sauerstoffabschluss einige Stunden auf 80 bis 100° C. erhitzt, so verliert es sein Oxydationsvermögen, ohne dass dabei Sauerstoff abgegeben wird. Letzterer wird dabei zur Oxydation des Terpentinöles selbst verbraucht.

Um die ätherischen Oele in den destillirten aromatischen Wässern quantitativ zu bestimmen, löse man in 200 ccm derselben, in einem Scheidetrichter, 60 g Kochsalz auf, schüttele wiederholt mit Aether aus, entwässere die vereinigten ätherischen Auszüge vollständig mit Chlorcalcium und destillire den Aether in einem genau gewogenen

Kölbchen bis auf 10 bis 15 ccm ab. Der Rest des Aethers ist mit Hülfe einer Wasserstrahlluftpumpe zu verdunsten. Das Kölbchen wird zu diesem Zwecke mit einem doppelt durchbohrten Kork, in dessen eine Oeffnung ein kurzes, nur bis in den Hals des Kölbchens reichendes Glasrohr (I), in dessen andere Oeffnung ein bis nahezu auf das Niveau der Aetherschicht herabreichendes Glasrohr (II) eingepasst ist, verschlossen. Rohr I wird mit der Saugpumpe, Rohr II mit einem, mit Chlorcalcium gefüllten Trockenrohre in Verbindung gebracht. Tritt nun die Saugpumpe in Thätigkeit, so findet eine so rasche Verdunstung des Aethers statt, dass sich das Kölbchen aussen mit Eis bekleidet. Ist der Aether verdunstet, so verschwindet der Eisbeschlag wieder. Ist letzterer bis auf einen geringen Rest geschmolzen, so setzt man die Saugpumpe ausser Thätigkeit, trocknet das Kölbchen ab und wägt es, nachdem es wieder die ursprüngliche Lufttemperatur angenommen hat. Die Gewichtszunahme entspricht der Menge des ätherischen Oeles in 200 g des untersuchten Wassers. Fenchel- und Pfefferminzwasser enthalten je 0,06 Proc. Oel (Beckurts, Frerichs). Bei Zimmtwasser und anderen alkoholhaltigen Wässern ist an Stelle von Aether leicht flüchtiger Petroleumäther anzuwenden. Zimmtwasser enthält 0,08 bis 0,1 Proc. Oel.

Die quantitative Bestimmung des ätherischen Oelgehaltes der Pflanzentheile kann nur mit annähernder Genauigkeit ausgeführt werden, da es, namentlich im Kleinen, schwierig ist, die gesammte Menge des vorhandenen ätherischen Oeles ohne Verlust zu gewinnen. Die Ausbeuten an ätherischem Oel sind daher je nach dem angewendeten Verfahren verschiedene; die vollkommenen Einrichtungen des Grossbetriebes liefern grössere Mengen von ätherischem Oel, als dies im Kleinbetrieb der Fall ist. Aehnliche Unterschiede wie in der Quantität, walten nicht selten auch in der Qualität der ätherischen Oele ob, da bei dem Grossbetrieb die schwerer flüchtigen Antheile derselben vollständiger aus den betreffenden Pflanzentheilen isolirt werden, als dies bei dem Kleinbetrieb möglich ist.

Um das ätherische Oel in Pflanzentheilen annähernd zu bestimmen, extrahire man 10 g oder mehr einer fein gepulverten Durchschnittsprobe im Soxhlet'schen Extractionsapparat (siehe Milch) mehrere Stunden lang mit leicht flüchtigem Petroleumäther, verjage dann den Petroleumäther bei möglichst niedriger Temperatur (vergl. oben) und wäge den Rückstand nach dem Erkalten des Extractionskölbchens im Exsiccator (I). Hierauf verschliesse man das Kölbchen mit einem doppelt durchbohrten Stopfen, bringe die eine Oeffnung desselben durch ein Glasrohr mit einem kleinen Liebig'schen Kühler in Verbindung und leite durch die andere Oeffnung Wasserdämpfe, die in einem anderen Kolben entwickelt werden, so lange auf den Boden des Extractionskölbchens, als noch ätherisches Oel hiermit übergeht. Der im Kölbchen verbleibende Destillationsrückstand werde sodann zur Trockne gebracht, bei 100° C. getrocknet und nach dem Erkalten gewogen (II). Die Differenz zwischen den Wägungen I und II ergiebt dann annähernd die Menge des vorhanden gewesenen ätherischen Oeles. Zur Controlle sättige man das auf diese Weise erhaltene wässerige Destillat mit Kochsalz, und bestimme darin den Gehalt an ätherischem Oel, wie oben angegeben ist.

Prüfung. Der hohe Preis, welchen viele ätherische Oele besitzen, giebt nicht selten Anlass zur Fälschung derselben. Der Nachweis derartiger Verfälschungen ist in vielen Fällen mit grossen Schwierigkeiten verknüpft,

da einestheils die überwiegende Mehrzahl der ätherischen Oele aus Gemengen verschiedener Stoffe besteht, und anderentheils die Eigenschaften derselben durch die Art der Gewinnung, durch das Alter, die Art der Aufbewahrung, die Beschaffenheit der angewendeten Vegetabilien etc. mancherlei Veränderungen erleiden. In Anbetracht dieser Unsicherheit in der Prüfung der ätherischen Oele dürfte es sich empfehlen, dieselben entweder selbst zu bereiten, oder, wo letzteres nicht angeht, sie aus notorisch zuverlässigen Quellen zu beziehen. Handelt es sich jedoch um die Prüfung oder Beurtheilung derselben, so ist es dringend zu empfehlen, hierbei ein notorisch echtes oder als brauchbar anerkanntes Oel als Vergleichsobject zu Grunde zu legen. Der Geruch, der Geschmack, das specifische Gewicht und die Löslichkeit in Alkohol werden unter obigen Bedingungen noch die meisten Anhaltspunkte zur Beurtheilung der Brauchbarkeit liefern. Die Bestimmung des Siedepunktes ist in den meisten Fällen für die Prüfung der ätherischen Oele von nur sehr geringem Werth. Auch das optische Drehungsvermögen der ätherischen Oele ist meist kein constantes, indem es sowohl durch das Alter derselben, als auch durch die Gewinnungsweise und Beschaffenheit der zur Darstellung verwendeten Pflanzentheile mehr oder minder beeinflusst wird. Aehnliches gilt von dem Lichtbrechungsvermögen und innerhalb gewisser Grenzen auch von dem specifischen Gewicht.

Zur Verfälschung der ätherischen Oele finden fette Oele, Alkohol, Chloroform und Wasser nur selten Verwendung. In den meisten Fällen handelt es sich um einen Zusatz von möglichst geruchlosem Terpentinöl oder anderen billigen Coniferenölen, sowie von Cedernholzöl, Copaivabalsamöl, Sassafrasöl, Eucalyptusöl und von anderen billigen Oelsorten.

Fettes Oel. Ein Zusatz von fettem Oel hebt die klare Löslichkeit der zu prüfenden ätherischen Oele in Alkohol von 90 bis 91 Proc. auf. Bringt man ferner einen Tropfen davon auf weisses Papier, so verbleibt bei Anwesenheit von fettem Oel nach gelindem Erhitzen ein gleichmässig durchscheinender Fettfleck. Bei älteren, stark verharzten und gefärbten Oelen verbleiben bisweilen die Ränder des verdunsteten Tropfens durchscheinend. In zweifelhaften Fällen erhitze man eine kleine Menge von dem zu prüfenden Oel, nach Zusatz von etwas Wasser, so lange auf einem Uhrglas, bis der Geruch gänzlich verschwunden ist. Fettes Oel bleibt hierbei als schmierige, in Alkohol von 90 bis 91 Proc. unlösliche Masse zurück, welche bei stärkerem Erhitzen den Geruch nach Acroleïn entwickelt. Vorhandenes Harz erstarrt nach dem Erkalten und löst sich in Alkohol klar auf.

Alkohol. Ein grösserer Zusatz von Alkohol beeinflusst einestheils das specifische Gewicht, anderentheils die Löslichkeit der ätherischen Oele in fettem Oel. Unterwirft man ferner ein nicht zu kleines Quantum des zu prüfenden ätherischen Oeles im Wasserbade der Destillation, so geht der vorhandene Alkohol über und kann alsdann leicht an seinen Eigenschaften erkannt werden. Auch beim Schütteln des betreffenden Oeles mit einem gleichen Volumen Wasser in einem graduirten Glasrohr lässt sich durch die eintretende Volumverminderung des ersteren die Anwesenheit des Alkohols darthun. Der Nachweis des Alkohols durch Eintragen von Fuchsin (Rothfärbung des Oeles) und durch Zusatz von trockenem Tannin (Zusammenkleben desselben zu einer schmierigen Masse) giebt bisweilen zu Täuschungen Veranlassung.

Sicher kann die Gegenwart von Alkohol durch Fuchsin nur in der Weise dargethan werden, dass man etwa 5 ccm des zu prüfenden ätherischen Oeles in ein trockenes Reagensglas bringt, letzteres mit einem Bäuschchen Watte, an dessen Unterseite ein Körnchen Fuchsin eingehüllt ist, verschliesst

und dann das Oel einige Zeit auf etwa 90° C. erwärmt. Die entweichenden Alkoholdämpfe werden alsdann das Fuchsin theilweise lösen und in Folge dessen eine Rothfärbung der Watte veranlassen.

Chloroform kann in dem ätherischen Oel leicht in der auf S. 153 u. f. angegebenen Weise erkannt werden.

Wasser. Ein ungehöriger Wassergehalt macht sich in den ätherischen Oelen einestheils beim Vermischen derselben mit Petroleumäther oder trockenem Schwefelkohlenstoff (Trübung oder Abscheidung von Wassertröpfchen), anderentheils beim Zufügen von etwas geschmolzenem Chlorcalcium (allmäliges Zerfliessen desselben) bemerkbar.

Terpentinöl und andere billige Oele lassen sich in den ätherischen Oelen nur schwierig mit Sicherheit nachweisen. In vielen Fällen wird durch einen beträchtlicheren Zusatz derartiger Oele der Geruch und Geschmack, sowie das specifische Gewicht, der Drehungswinkel des polarisirten Lichtstrahls und die Löslichkeit in Alkohol von 90 bis 91 Proc. wesentlich beeinflusst. Schüttelt man ferner etwas von dem zu prüfenden Oele mit einer grösseren Menge Wasser und filtrirt nach einiger Zeit die erzielte Lösung durch ein mit Wasser befeuchtetes Filter, so resultirt eine Flüssigkeit, welche, namentlich nach mehrtägigem Stehen, die Anwesenheit fremdartiger Beimengungen (Terpentinöl etc.) meist durch den Geruch und den Geschmack erkennen lässt. Letzteres ist gewöhnlich auch der Fall, wenn man etwas von dem betreffenden Oel mit der 50- bis 60fachen Menge Zucker verreibt und den so bereiteten Oelzucker einige Tage lang in einem geschlossenen Gefäss aufbewahrt. Als Vergleichsmaterial wähle man für letztere Prüfungen ein notorisch echtes, oder ein als brauchbar erkanntes ätherisches Oel.

Wie bereits erwähnt, ist ein Zusatz von Terpentinöl auch von einem gewissen Einfluss auf das optische Drehungsvermögen der ätherischen Oele. Da jedoch das Drehungsvermögen der meisten Oele ein sehr schwankendes ist, beeinflusst von den in wechselnden Verhältnissen, oft in entgegengesetzter Richtung drehenden Einzelbestandtheilen derselben, so kann auch nur in seltenen Fällen ein Zusatz von Terpentinöl durch eine Bestimmung der Ablenkung des polarisirten Lichtstrahls direct mit Sicherheit nachgewiesen werden, um so mehr, als es rechts- und linksdrehende Terpentinöle giebt. Eine derartige Prüfung wird noch durch den Umstand erschwert, dass ein und dieselbe Pflanze in verschiedenen Wachsthumsstadien Oele von verschiedenem Drehungsvermögen liefert. Auch die Wachsthumsverhältnisse der Pflanze, die Art der Gewinnung des darin enthaltenen ätherischen Oeles und vor allen Dingen das Alter desselben, ist von wesentlichem Einfluss auf seine optischen Eigenschaften. Bei den im normalen Zustande optisch inactiven Oelen (Senföl, Bittermandelöl), sowie bei denen, welche nur ein sehr schwaches Drehungsvermögen besitzen (Anisöl, Gaultheriaöl, Zimmtöl, Nelkenöl, Rosenöl etc.), kann allerdings aus dem Vorhandensein einer stärkeren Ablenkung des polarisirten Lichtstrahles unter Umständen auf einen Zusatz von Terpentinöl oder von einem anderen terpenreichen Oel geschlossen werden. Immerhin ist jedoch auch hierbei nicht ausser Acht zu lassen, dass dem Terpentinöl etc. durch geeignete Manipulationen das Drehungsvermögen benommen, ja auch durch entsprechendes Mischen von Rechts- und Links-Terpentinöl ein optisch inactives Oel dargestellt werden kann.

Die von Heppe angegebene Reaction auf Terpentinöl und sauerstofffreie ätherische Oele überhaupt mittelst Nitroprussidkupfers ist ohne praktische Bedeutung, da alle sauerstoffhaltigen Oele auch im normalen Zustande grössere oder kleinere Mengen von sauerstofffreien Bestandtheilen enthalten. Das Gleiche gilt für das Verhalten gegen Kupferbutyrat, welches durch Terpen-

tinöl, beim Erhitzen auf 170 bis 180° C., zu Kupferoxydul reducirt werden soll. In manchen Fällen können zur Charakterisirung der Reinheit der ätherischen Oele, unter Anwendung entsprechender authentischer Vergleichsobjecte, auch die Färbungen dienen, welche auf Zusatz von Jod eintreten oder welche concentrirte Mineralsäuren (besonders Schwefelsäure oder Salzsäure) in denselben oder in ihren Lösungen in Schwefelkohlenstoff hervorrufen.

Ueber die Werthschätzung der ätherischen Oele durch Bestimmung ihrer Einzelbestandtheile s. dort.

Aufbewahrung. Die ätherischen Oele sind zur Vermeidung von Verharzung in sorgfältig geschlossenen, möglichst bis an den Hals gefüllten Flaschen, an einem kühlen Orte, geschützt vor Licht, aufzubewahren.

Nach ihrer Elementarzusammensetzung lassen sich die ätherischen Oele eintheilen in 1. sauerstofffreie, bezüglich sauerstoffarme (terpenreiche) Oele, 2. sauerstoffreiche (terpenarme) Oele, 3. stickstoffhaltige Oele und 4. schwefelhaltige Oele.

Hauptbestandtheile der ätherischen Oele.

A. Kohlenwasserstoffe. Von Kohlenwasserstoffen der Sumpfgasreihe ist bisher nur das Heptan: C^7H^{16}, als fast ausschliesslicher Bestandtheil des ätherischen Oeles von *Pinus sabiniana* gefunden (s. S. 90). Kleine Mengen von festen, paraffinartigen Kohlenwasserstoffen kommen in verschiedenen ätherischen Oelen, wie z. B. im Rosenöl, Arnikablüthenöl, Chamillenöl, Neroliöl, vor. Von Kohlenwasserstoffen der Benzolreihe tritt nur das Cymol: $C^{10}H^{14}$ (s. S. 942) häufiger auf; Styrol: C^8H^8 (s. S. 1096) ist nur im ätherischen Storax- und Xanthorrhoeaharzöl nachgewiesen.

Die in den ätherischen Oelen hauptsächlich vorkommenden Kohlenwasserstoffe sind die Terpene: $(C^5H^8)^n$.

Terpene (Camphene, Terpadiene).

Als Terpene oder Camphene bezeichnet man eine Anzahl in ätherischen Oelen zum Theil als Hauptbestandtheile vorkommende Kohlenwasserstoffe, deren Zusammensetzung der Formel $C^{10}H^{16}$ oder $(C^5H^8)^n$ entspricht. Obschon die Terpene in chemischer Beziehung unter einander vielfache Aehnlichkeit zeigen, so unterscheiden sie sich doch, trotz ihrer gleichen procentischen Zusammensetzung, sehr wesentlich in ihren chemischen und physikalischen Eigenschaften. Letztere Verschiedenheiten treten besonders hervor in dem Geruch, in dem Geschmack, in den Siedepunkten, in den specifischen Gewichten und in dem optischen Drehungsvermögen. Chemische Verschiedenheiten machen sich besonders in dem Verhalten der Terpene gegen Brom, Halogenwasserstoff, Nitrosylchlorid, salpetrige Säure etc. (s. unten) bemerkbar. Die Ursache dieser von einander abweichenden Eigenschaften ist bei einzelnen Terpenen auf eine verschiedene Moleculargrösse, bei anderen,

in ihrer Moleculargrösse der Formel $C^{10}H^{16}$ entsprechenden zum Theil auf Structurisomerie, zum Theil auf physikalische Isomerie zurückzuführen (s. unten). Die grosse Mehrzahl der natürlich vorkommenden Terpene ist optisch activ, und zwar lenken sie den polarisirten Lichtstrahl in verschiedener Stärke, theils nach rechts, theils nach links ab.

Terpene sind in kleinerer oder grösserer Menge in allen ätherischen Oelen enthalten. Die chemische Natur und die Menge derselben hängt ab von dem botanischen Charakter der Pflanze, der Art der Pflanzentheile, welche das betreffende ätherische Oel lieferten, sowie auch von dem Entwickelungsstadium derselben. Weniger weit entwickelte Pflanzen enthalten meist grössere Terpenmengen als ausgereifte.

Alle Terpene besitzen die Fähigkeit, unter geeigneten Bedingungen zu phosphoresciren. Die sauerstoffhaltigen Bestandtheile der ätherischen Oele, die Stearoptene, zeigen diese Eigenthümlichkeit nicht. Einige Terpene, besonders die höher siedenden, leuchten schwach, wenn ihre Dämpfe mit der Luft zusammentreffen. Sie leuchten stärker und länger, wenn sie mit alkoholischer Kalilauge erwärmt und dabei stark geschüttelt werden. Das Leuchten tritt auch ein, wenn die erwärmten Terpene mit trockenem Kalium-, Natrium-, Calcium-, Baryum- und Magnesiumhydroxyd versetzt werden. Die Leuchtkraft der Terpene nimmt hierbei jedoch rasch ab. Die Phosphorescenz der Terpene hängt vielleicht mit ihrer Fähigkeit, Ozon, bez. Superoxyde zu bilden, zusammen.

Nach den Untersuchungen von Wallach, Tilden, Brühl, Baeyer, Tiemann, Semmler u. A. lassen sich die Terpene nach ihrer Zusammensetzung, ihrem Siedepunkt, ihrem Verhalten gegen Halogenwasserstoff, Brom, Nitrosylchlorid etc. in folgende Gruppen eintheilen:

A. Hemiterpene oder Pentene: C^5H^8.

Zu dieser Gruppe zählt das Valerylen und Isopren (s. S. 141), Kohlenwasserstoffe, welche zwar in naturellen ätherischen Oelen bisher nicht beobachtet sind, jedoch durch Polymerisation in echte Terpene übergehen.

B. Eigentliche Terpene: $C^{10}H^{16}$.

Die eigentlichen Terpene bilden, mit Ausnahme des Camphens, bei gewöhnlicher Temperatur farblose, unzersetzt destillirbare Flüssigkeiten, deren Siedepunkt zwischen 160 und 190° C. und deren specifisches Gewicht zwischen 0,85 und 0,86 bei 15° C. schwankt. Durch wiederholte directe Destillation oder durch Schütteln mit wenig concentrirter Schwefelsäure scheinen sie alle in einen optisch inactiven Kohlenwasserstoff, $C^{10}H^{16}$, das sogenannte Tereben, überzugehen, welches jedoch meist ein Gemisch aus inactivem Camphen, Dipenten und anderen Kohlenwasserstoffen ist.

In chemischer Beziehung stehen die eigentlichen Terpene in naher Beziehung zum Para-Cymol: $C^{10}H^{14}$, in welches sie sämmtlich durch Entziehung zweier Atome Wasserstoff verwandelt werden können. Letztere Umwandlung vollzieht sich mit grosser Lebhaftigkeit — Ful-

mination —, wenn sie in der Kälte oder bei mässiger Wärme mit Jod zusammengebracht werden:

$$C^{10}H^{16} + 2J = 2HJ + C^{10}H^{14}.$$

Eine directe Rückverwandlung von Para-Cymol in ein Terpen ist bisher nicht gelungen. Dagegen lassen sich Linalool: $C^{10}H^{17}.OH$, und Geraniol: $C^{10}H^{17}.OH$, ungesättigte Alkohole mit offener Kohlenstoffkette, durch Behandlung mit wasserentziehenden Agentien in Terpene: Dipenten und Terpinen, überführen. Bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure liefern die Terpene, neben verschiedenen anderen Säuren, Toluylsäure: $C^6H^4(CH^3)—CO.OH$, und Terephtalsäure: $C^6H^4(CO.OH)^2$.

Die Bildung letzterer beiden Säuren, sowie die leichte Umwandlung in Para-Cymol weist darauf hin, dass die Terpene der Gruppe der aromatischen Verbindungen angehören, und zwar in naher Beziehung zum Para-Cymol stehen. Die eigentlichen Terpene der Formel $C^{10}H^{16}$ dürften zumeist als Dihydrüre dieser Verbindung, Dihydrocymole, aufzufassen sein:

$C^6H^4\begin{cases}CH^3\\C^3H^7\end{cases}$	$C^6H^6\begin{cases}CH^3\\C^3H^7\end{cases}$
Para-Cymol	Terpen.

Ein von Baeyer auf synthetischem Wege dargestelltes, bei 174° C. siedendes Dihydro-Paracymol stimmt in der That in seinen Eigenschaften mit denen der Terpene überein.

Zur Synthese dieses Dihydro-Paracymols, wird Succinylbernsteinsäure-äther: $C^6H^6O^2(CO.OC^2H^5)^2$ oder $\begin{matrix}CH^2—CO—CH—CO.OC^2H^5\\ | \qquad\qquad |\\ CH—CO—CH^2\\ |\\ CO.OC^2H^5\end{matrix}$ (siehe S. 1012), zunächst durch successive Einwirkung von Natrium, C^3H^7J und CH^3J in Methyl-Isopropyl-Succinylbernsteinsäureäther verwandelt, letzterer alsdann durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in das Keton $C^4H^4(CH^3)(C^3H^7)(CO)^2$ übergeführt, dieses durch Natriumamalgam zu $C^4H^4(CH^3)(C^3H^7)(CH.OH)^2$ reducirt und aus letzterer Verbindung durch Kochen mit Bromwasserstoffsäure das Bromid $C^4H^4(CH^3)(C^3H^7)(CH.Br)^2$ dargestellt. Wird letzteres schliesslich mit Chinolin gekocht, so resultirt Dihydro-Paracymol: $C^6H^6(CH^3)(C^3H^7)$.

Die eigentlichen Terpene zerfallen in Terpene der 1. Pinen-, 2. Camphen-, 3. Terpinolen-, 4. Sylvestren-, 5. Terpinen-, 6. Phellandren-, 7. Limonen-, 8. Dipenten- und 9. Fenchengruppe.

1. Pinen bildet den Hauptbestandtheil der Handelsterpentinöle, findet sich aber auch sonst noch, meist begleitet von anderen Terpenen, in kleinerer oder grösserer Menge, in zahlreichen anderen ätherischen Oelen. In diesen Oelen tritt das Pinen zum Theil in einer rechtsdrehenden und zum Theil in einer linksdrehenden Modification auf, die beide leicht in die inactive Form verwandelt werden können (s. unten).

Rechts-(+)Pinen (Australen) bildet den Hauptbestandtheil des amerikanischen Terpentinöls (*Pinus australis* etc.), des Kienöls, sowie des deutschen und schwedischen Kiefernadelöls (*Pinus sylvestris*). Dasselbe findet sich ferner im Cypressenöl, Thujaöl, Fenchelöl, Sternanisöl, Corianderöl,

Macisöl, Lorbeerblätter- und -beerenöl, Eucalyptusöl (E. globulus), Rosmarinöl, Basilicumöl, Spiköl, Myrtenöl, Chekenblätteröl, Rainfarnöl, Campheröl etc.

Links (—)-Pinen (Terebenten) bildet den Hauptbestandtheil des französischen Terpentinöls (*Pinus maritima*). Es kommt ferner vor in dem ätherischen Oel der Nadeln von *Abies pectinata*, *A. canadensis*, *A. sibirica*, Picea excelsa und Pinus Pumilio, in *Canella alba*, im Cajeputöl, Baldrianöl, Kessowurzelöl, Thymianöl, Petersiliensamenöl, Krauseminzöl, Asarumöl, Weihrauchöl etc. Gemenge von + und — Pinen finden sich in zahlreichen anderen ätherischen Oelen (s. dort).

Zur Reindarstellung von + Pinen dient das amerikanische, zur Reindarstellung des — Pinen das französische Terpentinöl, deren unter 160° C. siedende Antheile einer wiederholten fractionirten Destillation unterworfen werden. + und — Pinen sieden bei 155 bis 156° C. und haben bei 20° C. ein specifisches Gewicht von 0,858. $[\alpha]_D = \pm 45^0$.

Das Pinen vereinigt sich mit 1 Mol. HCl zu einer bei 125° C. schmelzenden, bei 207 bis 208° siedenden Verbindung: $C^{10}H^{16}.HCl$, und mit 1 Mol. HBr zu $C^{10}H^{16}.HBr$, Schmelzpunkt 90° C., Verbindungen, welche je nach der Natur des angewendeten Pinens rechts- oder linksdrehend sind. Bei vorsichtiger Oxydation mit Kaliumpermanganat liefert das Pinen die bei 104° C. schmelzende Pinonsäure: $C^{10}H^{16}O^3$, eine Ketonsäure. Das Nitrosopinen: $C^{10}H^{15}.NO$, schmilzt bei 124° C.; das Pinennitrosylchlorid: $C^{10}H^{16}.NOCl$, bei 103° C. (vergl. S. 1182). Letztere Verbindung liefert beim Erhitzen mit Anilin ein inactives Pinen vom Siedepunkt 155 bis 156° C. und vom specif. Gewicht 0,858 bei 20° C. Mit Wasser verbindet sich das Pinen zu Terpinhydrat: $C^{10}H^{16} + 3\,H^2O$; mit Brom liefert das Pinen zunächst ein flüssiges Additionsproduct: $C^{10}H^{16}Br^2$. Specif. Gewicht 0,860 bei 15° C., bei weiterem Bromzusatz werden noch 2 Atome Brom, jedoch unter Entwickelung von HBr aufgenommen. Aus diesen flüssigen Producten lässt sich durch Destillation mit Wasserdampf ein bei 170° C. schmelzendes, in Alkohol schwer lösliches Dibromid: $C^{10}H^{16}Br^2$, isoliren. Ueber das weitere Verhalten des Pinens s. Terpentinöl.

Durch Erhitzen auf 250 bis 270° C. geht das Pinen in Dipenten über. Die gleiche Umwandlung erfolgt durch Säuren, daher liefern manche Pinen enthaltende Oele, entsprechend den Dipenten enthaltenden, auch mit HCl ein Dihydrochlorid: $C^{10}H^{16}.2\,HCl$.

2. Camphen findet sich als + Camphen (Austracamphen) im Ingwer- und Spiköl, als — Camphen (Teracamphen) im Baldrian-, Kessowurzel- und Citronellöl, als inactives Camphen im Rosmarinöl und in dem ätherischen Oel von *Pinus sibirica*. Künstlich wird es erhalten aus dem Hydrochlorid des Pinens: $C^{10}H^{16}.HCl$, oder aus dem Bornylchlorid: $C^{10}H^{16}.HCl$ (s. dort), durch Entziehung von HCl. Es geschieht dies durch Erhitzen mit Natriumacetat und Eisessig auf 200° C., oder durch Kochen mit Anilin.

Das Camphen ist ein fester, gegen 50° C. schmelzender, gegen 160° C. siedender Körper, der je nach der Natur des Ausgangsmaterials, bei gleichem chemischen Verhalten, rechtsdrehend, linksdrehend oder optisch inactiv ist. Es verbindet sich nur mit 1 Mol. HCl zu einem bei 145 bis 147° C. schmelzenden, leicht zersetzbaren, festen Producte. Brom liefert in Petroleumätherlösung ein bei 89° C. schmelzendes Additionsproduct: $C^{10}H^{16}Br^2$, neben grösseren Mengen eines flüssigen Substitutionsproducts: $C^{10}H^{15}Br$. Nitrosoderivate des Camphens sind nicht bekannt. Durch Oxydation mit Chromsäure liefert das Camphen Campher: $C^{10}H^{16}O$, der je nach der Natur des Ausgangsmaterials rechtsdrehend, linksdrehend oder optisch inactiv ist. Kaliumpermanganat führt in einprocentiger Lösung das Camphenglycol:

$C^{10}H^{16}(OH)^2$, über; prismatische, bei 192° C. schmelzende, in Wasser wenig lösliche Nadeln. Neben Camphenglycol entstehen hierbei geringe Mengen eines bei 37° C. schmelzenden Ketons, des Camphenilons: $C^9H^{14}O$, sowie eine bei 171° C. schmelzende Säure, die Camphenylsäure oder Oxycamphenilansäure: $C^{10}H^{16}O^3$. Salpetersäure oxydirt das Camphen zu der dreibasischen, bei 192° C. schmelzenden Camphosäure: $C^7H^{11}(CO.OH)^3$ (Camphoylsäure). Chromoxychlorid: CrO^2Cl^2, erzeugt Champhenaldehyd: $C^{10}H^{14}O$, als eine mit Wasserdämpfen flüchtige, campherartig riechende, bei 70° C. schmelzende Masse. Durch weitere Oxydation geht der Camphenaldehyd in die bei 65° C., bezw. bei 118° C. schmelzendeu isomeren Camphensäureu: $C^{10}H^{14}O^2$, über.

Beim Erwärmen mit Eisessig und Schwefelsäure geht das Camphen in Isoborneol: $C^{10}H^{18}O$ (s. dort), über.

3. Terpiuolen. Terpinolen ist bisher nur künstlich durch Kochen von Terpinhydrat, Terpineol uud besonders von Cineol mit verdünnter Schwefelsäure (1 Vol. H^2SO^4, 2 Vol. H^2O), sowie durch Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf Pinen dargestellt. Am reinsten resultirt dasselbe beim Kochen von Terpineol mit Oxalsäurelösung (1 : 2). Das Terpinolen siedet bei 185 bis 190° C. Es liefert mit 2 Mol. Halogenwasserstoff Verbindungen, die wahrscheinlich mit denen des Dipentens identisch sind. Brom erzeugt ein krystallisirtes, bei 116° C. schmelzendes Tetrabromid: $C^{10}H^{16}Br^4$.

4. Sylvestren findet sich im schwedischen und russischen Terpeutinöl, sowie im Kiefernadelöl und Latschenkieferöl. Es siedet bei 175 bis 178° C., verbindet sich mit 2 Mol. HCl, HBr und HJ zur $C^{10}H^{16}.2HCl$ vom Schmelzpunkt 72° C., $C^{10}H^{16}.2HBr$ vom Schmelzpunkt 72° und $C^{10}H^{16}.2HJ$ vom Schmelzpunkt 66° C. Brom erzeugt ein festes, bei 135° C. schmelzendes Additionsproduct: $C^{10}H^{16}Br^4$. Das Sylvestrennitrosylchlorid: $C^{10}H^{16}.NOCl$, schmilzt bei 106 bis 107° C. Die Lösung des Sylvestrens iu Essigsäureanhydrid wird durch Zusatz eines Tropfens concentrirter Schwefelsäure oder rauchender Salpetersäure iutensiv blau gefärbt. Specif. Gewicht 0,848 bei 20° C. Rechtsdrehend [1]).

5. Terpinen kommt im Cardamomenöl, Majoranöl und Campheröl vor. Künstlich wird es durch Schütteln von Terpentiuöl mit wenig concentrirter Schwefelsäure (70 ccm H^2SO^4 zu 2 Liter Terpentiuöl), sowie durch Kochen von Terpin, Dipenten oder Phellandren mit verdüunter Schwefelsäure dargestellt. Das Terpiuen ist eiue sehr beständige, bei 179 bis 182° C. siedende, cymolartig riechende Flüssigkeit, die mit Brom, HCl, HBr und HJ nur flüssige Verbindungen liefert. Verbindet sich mit N^2O^3 zu einem

[1]) Das als Carvestren bezeichnete Terpen $C^{10}H^{16}$ seheint inactives Sylvestren zu sein. Dasselbe wird durch trockene Destillation von salzsaurem Carylamin: $C^{10}H^{17}.NH^2$, HCl, oder von dem damit isomeren salzsauren Vestrylamin erhalten. Farblose, sehwach citronenartig rieehende, bei 178° C. siedende Flüssigkeit, welehe die Farbenreaetionen des Sylvestrens zeigt.

Carvenon (Carveol): $C^{10}H^{16}O$, und Caron: $C^{10}H^{16}O$, sind zwei ketonartige Flüssigkeiten, die durch Umlagerung von Dihydrocarvon: $C^{10}H^{16}O$, einem Keton, welehes dureh Oxydation von Dihydrocarveol: $C^{10}H^{17}.OH$ (s. S. 1003) mit Chromsäure gebildet wird, entstehen. Dieselbe Umlagerung wird dureh Schwefelsäure, bezw. durch Bromwasserstoffsäure bewirkt. Wird das Oxim des Carons: $C^{10}H^{16}:N.OH$, mit Natrium in alkoholiseher Lösung redueirt, so resultiren die für die Darstellung des Carvestrens dienenden isomeren Basen Carylamin und Vestrylamin: $C^{10}H^{17}.NH^2$ (Baeyer).

Ueber das Thujen: $C^{10}H^{16}$, und das den Charakter eines Triolefins tragende Myrcen: $C^{10}H^{16}$, s. dort.

krystallisirbaren, bei 155° C. schmelzenden Terpinennitrit: $C^{10}H^{16}<^{NO}_{O.NO}$.

Zur Gewinnung letzterer Verbindung trägt man allmälig eine concentrirte Lösung von 125 g $NaNO^2$ in ein Gemisch von 250 g rohen Terpinens, 110 g Eisessig und 440 g Wasser und lässt zwei Tage lang stehen. Die ausgeschiedenen Krystalle sind nach dem Abpressen durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol zu reinigen. Specif. Gewicht 0,855 bei 15° C.

6. Phellandren kommt in einer rechtsdrehenden Modification neben Anethol im Fenchelöl (von *Anethum foeniculum*), im Elemiöl, sowie in dem ätherischen Oele des Wasserfenchels (von *Phellandrium aquaticum*), der Früchte von *Schinus molle*, der Angelicawurzel und der Angelicafrüchte, in einer linksdrehenden Modification im Oel von *Eucalyptus amygdalina*, im Fichtennadelöl, im Latschenkieferöl, im Sternanisöl und im Elemiöl (neben Rechts-Phellandren) vor. Auch im Pfefferöl, Ingweröl, Curcumaöl, Campheröl, Dillöl, Wermuthöl, Ceylon-Zimmtöl, Sassafrasblätteröl, Andropogonöl etc. ist Phellandren enthalten. Es siedet gegen 170° C. Mit Brom verbindet es sich nicht direct, auch mit HCl, HBr und HJ liefert es keine krystallisirbaren Verbindungen. Giebt mit N^2O^3 ein bei 105° C. schmelzendes Phellandrennitrit: $C^{10}H^{16}.N^2O^3$. Das aus + Phellandren dargestellte Nitrit ist linksdrehend, das aus — Phellandren gewonnene rechtsdrehend (s. auch Wasserfenchelöl). Specif. Gewicht 0,850 bei 15° C.

7. Limonen (Citren, Hesperiden, Carven) findet sich in rechtsdrehender Modification, $[\alpha]_D = +\ 106{,}8^0$, im Citronen-, Bergamott-, Orangeschalen-, Orangeblüthenöl, im Sellerieöl, im Kümmelöl, im Dillöl, im Erigeronöl, im Hollunderblüthenöl, im Muscatnussöl etc., in linksdrehender Modification, $[\alpha]_D = -\ 105^0$, im Fichtennadelöl, im Krauseminz- und im Pfefferminzöl. Das Limonen besitzt einen angenehm citronenartigen Geruch; es siedet bei 175° C. Es verbindet sich mit 2 Mol. HCl, HBr und HJ zu Körpern, welche mit den entsprechenden Verbindungen des Dipentens identisch sind. Mit Brom liefert es ein bei 104 bis 105° C. schmelzendes Tetrabromid: $C^{10}H^{16}Br^4$, dagegen verbindet es sich nicht mit Wasser zu einem Hydrat. Durch Einwirkung von Nitrosylchlorid: NOCl, auf eine Lösung von Limonen in Chloroform bei — 10° entsteht Limonennitrosylchlorid: $C^{10}H^{16}.NOCl$, welches bei 103° C. schmilzt. Rechts-Limonen liefert hierbei zwei rechtsdrehende, Links-Limonen zwei linksdrehende Nitrosylchloride, die chemisch identisch sind und nur in der Stärke des Drehungsvermögens differiren. Durch Kochen mit Alkohol oder mit alkoholischer Kalilauge werden diese Nitrosochloride in das bei 72° C. schmelzende Nitrosolimonen: $C^{10}H^{15}.NO$, Nitrosohesperiden, verwandelt, und zwar gehen hierbei die Links-Nitrosylchloride in Rechts-Nitrosolimonen, die Rechts-Nitrosylchloride in Links-Nitrosolimonen über. Erstere Verbindung ist chemisch identisch mit dem aus gewöhnlichem rechtsdrehenden Carvol und Hydroxylamin entstehenden Carvoxim: $C^{10}H^{14}:N.OH$, letztere mit dem aus linksdrehendem Carvol gewonnenen (s. S. 1002). Durch Oxydation mit einprocentiger Kaliumpermanganatlösung geht Limonen in Limonerythrit: $C^{10}H^{16}(OH)^4$, über; farblose, bei 192° C. schmelzende, in Wasser leicht lösliche Nadeln. Specif. Gewicht 0,846 bei 20° C.

8. Dipenten [inactives Limonen, (+, —)-Limonen, Cinen, Cajeputen, Kautschin, Diisopren, Isoterebenten] findet sich im Campheröl, in dem schwedischen und russischen Terpentinöl, im Fichtennadelöl, Elemiöl, Weihrauchöl, Bergamottöl, Citronellöl, Palmarosaöl, Cubebenöl, Fenchelöl, Massoyrindenöl, Saturejaöl, Thymianöl, Wurmsamenöl, Cascarillöl, in den Destillationsproducten des Kautschuks und der Guttapercha etc. Das Dipenten

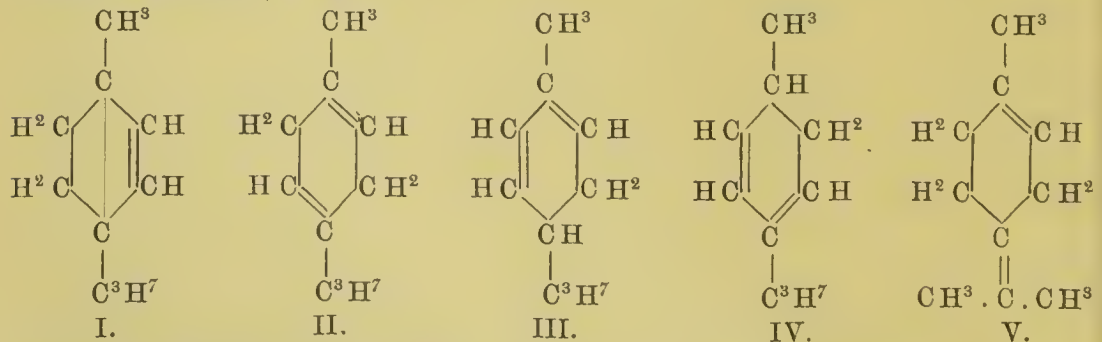
entsteht durch Zusammenbringen gleicher Mengen von Rechts- und Links-Limonen; durch Erhitzen von Terpentinöl auf 300° C. (Isoterebenten) oder von Limonen, Pinen oder Camphen auf 260° C.; durch Behandeln von Terpentinöl mit concentrirter Schwefelsäure; aus Terpinhydrat, Terpineol, Linalool und Cineol (aus *Oleum cinae*) durch Entziehung von Wasser; durch Kochen von Limonen- oder Dipentenhydrochlorid: $C^{10}H^{16}.2HCl$ mit Anilin oder mit Natriumacetat und Essigsäure; etc.

Das Dipenten bildet eine citronenölartig riechende, optisch inactive, bei 175 bis 176° C. siedende Flüssigkeit. Das Dipenten verbindet sich mit 2 Mol. HCl, HBr und HJ zu $C^{10}H^{16}.2HCl$, Schmelzp. 50° C.; $C^{10}H^{16}.2HBr$, Schmelzp. 64° C.; $C^{10}H^{16}.2HJ$, Schmelzp. 78° C. Mit Brom liefert es ein bei 125° C. schmelzendes Tetrabromid: $C^{10}H^{16}Br^4$. Nitrosylchlorid erzeugt ein bei 101 bis 102° C. schmelzendes Dipentennitrosylchlorid: $C^{10}H^{16}.NOCl$, welches durch alkoholische Kalilauge in ein bei 93° C. schmelzendes Nitrosodipenten: $C^{10}H^{15}.NO$ (inactives Carvoxim), übergeht. Specif. Gewicht 0,845 bei 20° C.

9. Fenchen scheint im französischen Terpentinöle und im Oel von *Eucalyptus globulus* vorzukommen, wenigstens konnte daraus Fenchylalkohol: $C^{10}H^{17}.OH$, dargestellt werden. Künstlich wird es durch Erwärmen von Fenchylalkohol mit Kaliumbisulfat oder durch Erhitzen gleicher Theile Anilin und Fenchylchlorid: $C^{10}H^{17}Cl$ (s. Fenchelöl), erhalten. Farblose, optisch inactive, bei 158 bis 160° C. siedende Flüssigkeit, welche dem Camphen ähnlich riecht, jedoch bei niederer Temperatur nicht fest wird. Mit Brom verbindet es sich zu einem flüssigen Dibromid: $C^{10}H^{16}Br^2$. Von den anderen Terpenen unterscheidet sich das Fenchen durch seine Beständigkeit gegen concentrirte Schwefelsäure, welche erst beim Erwärmen darauf einwirkt. Kaliumpermanganat führt es in die einbasische, bei 137 bis 138° schmelzende Fenchensäure: $C^{10}H^{16}O^3$, über. Wird Fenchen mit Eisessig und Schwefelsäure von 50 Proc. auf 50 bis 60° C. erwärmt, so entsteht das flüssige Isofenchylacetat: $C^{10}H^{17}.OC^2H^3O$, aus dem sich durch Verseifung linksdrehender Isofenchylalkohol: $C^{10}H^{17}.OH$, vom Schmelzpunkt 62° C. gewinnen lässt.

Von den vorstehenden Terpengruppen scheinen nach ihrem Verhalten gegen Brom und Halogenwasserstoff Pinen, Fenchen und Camphen nur eine, Dipenten, Limonen, Terpinolen und Sylvestren dagegen zwei doppelte Bindungen von Kohlenstoffatomen (Aethylenbindungen) zu enthalten. Keine derselben enthält jedoch drei doppelte Bindungen.

Die Terpene, für welche nur eine Aethylenbindung anzunehmen ist, enthalten vielleicht ausserdem, wenigstens zum Theil, noch eine diagonale (I) Bindung (Para-Bindung). Terpene mit zwei Aethylenbindungen können je nach dem relativen Ort, an dem sich diese Bindungen befinden, in mehreren Isomeren existiren, z. B.:



I. II. III. IV. V.

Formel I. scheint dem Camphen, Formel IV. dem synthetischen Terpen, Formel V. dem Terpinolen zuzukommen.

Uebersicht über das Verhalten der Terpene.

	Pinen	Camphen	Terpinolen	Sylvestren	Terpinen	Phellandren	Limonen	Dipenten	Fenchen
$C^{10}H^{16}$ Siedepunkt . . .	155—156° C.	160° C.	185—190° C.	175—178° C.	179—182° C.	170° C.	175° C.	175—176° C.	158—160° C.
$C^{10}H^{16}$ Schmelzpunkt . .	—	50° C.	—	—	—	—	—	—	—
$C^{10}H^{16}$. HCl Schmelzp. .	125° C.	145—147° C.	—	—	flüssig	—	—	—	—
$C^{10}H^{16}$. HBr Schmelzp. .	90° C.	zersetzlich	—	—	flüssig	—	—	—	—
$C^{10}H^{16}$. 2 HCl Schmelzp.	—	—	*)	72° C.	—	—	**)	50° C.	—
$C^{10}H^{16}$. 2 HBr Schmelzp.	—	—	*)	72° C.	—	—	**)	64° C.	—
$C^{10}H^{16}$. 2 HJ Schmelzp. .	—	—	*)	66° C.	—	—	**)	78° C.	—
$C^{10}H^{16}$. Br^2 Schmelzp. . .	170° C.	89° C.	—	—	—	—	—	—	flüssig
$C^{10}H^{16}$. Br^4 Schmelzp. . .	flüssig	$C^{10}H^{15}Br$	116° C.	135° C.	flüssig	—	104—105° C.	125° C.	—
$C^{10}H^{16}$. N^2O^3 Schmelzp. .	—	—	—	—	155° C.	103° C.	—	—	—
$C^{10}H^{16}$. NOCl Schmelzp.	103° C.	—	—	106—107° C.	—	—	103° C.	101—102° C.	—
$C^{10}H^{15}$. NO Schmelzp. .	132° C.	—	—	ölig	—	—	72° C.	93° C.	—

*) Wahrscheinlich identisch mit den Dipentenverbindungen.

**) Identisch mit den Dipentenverbindungen.

Ausser diesen structurisomeren Terpenen sind, bedingt durch das Vorhandensein der doppelten Bindung (s. S. 59), auch noch zahlreiche stereoisomere Terpene denkbar.

In die vorstehenden neun Gruppen und vielleicht noch einige weitere, dürften sich mit der Zeit alle eigentlichen Terpene einreihen lassen (siehe Tabelle a. v. S.).

C. Sesquiterpene: $C^{15}H^{24}$.

Sesquiterpene finden sich in zahlreichen ätherischen Oelen, und zwar in den zwischen 250 und 280° C. siedenden Antheilen.

Die Sesquiterpene zerfallen nach den bisher vorliegenden Untersuchungen in drei Gruppen, die des Cadinens, des Caryophyllens und des Humulens. Das Cadinen enthält zwei doppelte Bindungen von Kohlenstoffatomen (zwei Aethylenbindungen), das Caryophyllen nur eine. Künstlich sind einige Sesquiterpene durch Wasserabspaltung aus Sesquiterpenalkoholen: $C^{15}H^{25}.OH$, z. B. aus Cubebencampher, Patschulicampher (s. dort) erhalten.

Das Cadinen: $C^{15}H^{24}$, findet sich im *Oleum Cadinum*, im Cubebenöl, Sabinaöl, Fichten- und Kiefernnadelöl, Cedernholzöl, westindischen Sandelholzöl, Angosturarindenöl, Wermuthöl, Betelöl, Campheröl, Galbanumöl, Asafoetidaöl, Patschuliöl, Wachholderöl, Cotorindenöl, Weihrauchöl etc. Dasselbe bildet ein dickflüssiges, linksdrehendes, $[\alpha]_D = -98{,}56°$, bei 274 bis 275° C. siedendes Liquidum von 0,918 specif. Gewicht bei 20° C. Es verbindet sich mit 2 Mol. HCl, HBr und HJ zu krystallisirbaren Producten: $C^{15}H^{24}.2HCl$, Schmelzp. 117 bis 118° C.; $C^{15}H^{24}.2HBr$, Schmelzp. 124 bis 125° C.; $C^{15}H^{24}.2HJ$, Schmelzp. 105 bis 106° C. Aus diesen Verbindungen kann das Cadinen durch Erhitzen mit Anilin oder mit Natriumacetat und Essigsäure regenerirt werden. Löst man Cadinen in überschüssigem Chloroform und setzt dann der Lösung einige Tropfen concentrirter Schwefelsäure zu, so färbt sich beim Schütteln das Chloroform zunächst grün, dann blau und beim Erwärmen roth. Noch schöner tritt die Blaufärbung bei Anwendung von Eisessig an Stelle des Chloroforms auf. Die frisch destillirten Cadinene zeigen diese Reaction weniger gut, als die theilweise verharzten. Durch Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure (s. Caryophyllen) geht das Cadinen nicht in ein Hydrat $C^{15}H^{26}O$ über, ebensowenig scheint es ein krystallisirbares Nitrosochlorid zu liefern (Wallach).

Caryophyllen: $C^{15}H^{24}$, kommt im Nelkenöl und Nelkenstielöl, im Oel von *Canella alba* und im Copaivabalsamöl vor. Es bildet ein farbloses, bei 258 bis 260° C. siedendes Liquidum von 0,9085 specif. Gewicht bei 15° C. Caryophyllen ist schwach linksdrehend: $[\alpha]_D = -8{,}96°$; seine Derivate sind meist optisch inactiv. Mit Halogenwasserstoff liefert das Caryophyllen nur flüssige Additionsproducte. Werden 25 g Caryophyllen mit einem Gemisch von 1000 g Eisessig, 20 g concentrirter Schwefelsäure und 40 g Wasser 12 Stunden lang im Wasserbad erhitzt, so entsteht Caryophyllenhydrat: $C^{15}H^{26}O$ oder $C^{15}H^{25}.OH$; fast geruchlose, farblose, bei 96° C. schmelzende Nadeln. P^2O^5 führt dieses Hydrat in das mit dem Caryophyllen isomere Cloven: $C^{15}H^{24}$, über, welches bei 261 bis 263° C. siedet und bei 18° C. ein specifisches Gewicht von 0,930 besitzt. Nitrosylchlorid (s. S. 1182) verwandelt das Caryophyllen in die Verbindung $C^{15}H^{24}.NOCl$, ein weisses schwer lösliches, bei 160 bis 161° C. schmelzendes Pulver (Wallach).

Werden 25 ccm Caryophyllen mit 25 ccm Petroleumäther und 25 ccm

gesättigter wässeriger Natriumnitritlösung gemischt und der Flüssigkeit dann allmälig, unter fortwährendem Schütteln, 25 ccm Eisessig zugesetzt, so färbt sich die Petroleumätherschicht schön blau. Kühlt man nach zehn Minuten durch eine Kältemischung stark ab, so erstarrt die obere Schicht zu einer blauen, bei 106 bis 108° schmelzenden Krystallmasse von α-Caryophyllennitrosit: $C^{15}H^{24}.N^2O^3$. Lässt man die Lösung dieses Nitrosits in Benzol im Sonnenlichte stehen, so scheidet sich unter Stickstoffentwickelung farbloses, in Benzol, Alkohol und Aether fast unlösliches β-Caryophyllennitrosit: $C^{15}H^{24}.N^2O^3$, vom Schmelzp. 147° C. ab (Kremers).

Caryophyllennitrosat: $C^{15}H^{24}.N^2O^4$, schmilzt bei 148 bis 149° C. Zur Darstellung dieses Nitrosats wird ein Gemisch aus je 5 ccm Caryophyllen, Eisessig und Amylnitrit durch eine Kältemischung abgekühlt und allmälig mit einer Mischung aus je 5 ccm concentrirter Salpetersäure und Eisessig versetzt. Nach Zusatz von Alkohol scheidet sich die Verbindung, beim Stehen in der Kältemischung, aus (Wallach, Kremers).

Humulen: $C^{15}H^{24}$, findet sich im Hopfenöl und im Pappelknospenöl. Farbloses, bei 263 bis 266° C. siedendes Oel vom specif. Gewicht 0,9001 bei 20° C. Das Nitrosochlorid: $C^{15}H^{24}.NOCl$, schmilzt bei 165° C., das blaue α-Nitrosit: $C^{15}H^{24}.N^2O^3$, bei 120° C., das farblose β-Nitrosit: $C^{15}H^{24}.N^2O^3$, bei 168° C., das Nitrosat: $C^{15}H^{24}.N^2O^4$, bei 162,5° C.

D. Diterpene: $C^{20}H^{32}$.

Die Diterpene sieden oberhalb 300° C. Dieselben sind in den hochsiedenden Antheilen einiger ätherischer Oele, sowie in den Producten der trockenen Destillation des Colophoniums (Colophen) enthalten. Sie entstehen durch Polymerisation der Terpene.

E. Triterpene: $C^{30}H^{48}$, und Tetraterpene: $C^{40}H^{64}$, sind vorläufig wenig bekannt. Zu den Triterpenen gehört vielleicht das α- und das β-Amyrilen: $C^{30}H^{48}$, siehe Elemiharz.

B. Sauerstoffhaltige Bestandtheile der ätherischen Oele.

Die sauerstoffhaltigen Bestandtheile, welche in den ätherischen Oelen vorkommen, zeichnen sich durch eine weit grössere Mannigfaltigkeit aus, als dies bei den darin enthaltenen Kohlenwasserstoffen der Fall ist. Ein Theil dieser Sauerstoffverbindungen ist bereits im Vorstehenden in dem Rahmen der organischen Verbindungen mit offener und mit geschlossener Kohlenstoffkette abgehandelt worden, ein anderer Theil derselben soll bei den betreffenden ätherischen Oelen, deren arzneilich wirksamen Hauptbestandtheil sie bilden, besprochen werden. Im Nachstehenden wird daher nur eine kurze Uebersicht der wichtigeren sauerstoffhaltigen Bestandtheile der ätherischen Oele, entsprechend ihrem chemischen Charakter, gegeben werden, in der nur einige olefinische Alkohole, Aldehyde und Ketone etwas eingehender besprochen werden sollen.

1. Alkohole. Aethylalkohol: $C^2H^5.OH$, ist im Rosenöl, vermuthlich als das Product alkoholischer Gährung des in den Rosenblättern enthaltenen Zuckers gefunden. Octylalkohol: $C^8H^{17}.OH$, kommt im Oel der

Früchte von *Heracleum sphondylium* vor (s. S. 264). Der im wässerigen Destillate verschiedener Pflanzen (s. S. 187) auftretende Methylalkohol: $CH^3.OH$, dürfte nur ein Zersetzungsproduct zusammengesetzter Methyläther sein.

Einatomige Alkohole der Diolefine (s. S. 139) sind das Linalool: $C^{10}H^{17}.OH$, und das Geraniol: $C^{10}H^{17}.OH$; ein Olefinalkohol ist das Citronellol: $C^{10}H^{19}.OH$.

Das Linalool: $\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\!>\!C{=}CH{-}CH^2{-}CH^2{-}\overset{\overset{OH}{|}}{C}(CH^3){-}CH{=}CH^2$ (Licareol, Coriandrol), ist in einer rechts- und einer linksdrehenden Form bekannt. + Linalool findet sich im Corianderöl. — Linalool kommt, bisweilen mit etwas + Linalool gemischt, vor im Aloëholzöl, Licariöl, Bergamottöl, Citronenöl, Neroliöl, Limettöl, Lavendelöl, Spiköl, Thymianöl, Basilicumöl, Salbeiöl, Ylang-Ylangöl, Sassafrasblätteröl etc. Farbloses, maiblumenartig riechendes Liquidum: Siedep. 197 bis 199° C.; specif. Gewicht 0,872 bei 17,5° C. Bei vorsichtiger Oxydation mit Kaliumpermanganat geht das Linalool zunächst in Methyl-Hexylenketon: $CH^3{-}CO{-}C^6H^{11}$ (s. unten), bei weiterer Oxydation in Aceton und Lävulinsäure (s. S. 911) über. Bei der Oxydation mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure erleidet das Linalool zunächst eine moleculare Umlagerung zu Geraniol, welches dann weiter zu Citral (s. unten) oxydirt wird.

Linaloolacetat: $C^{10}H^{17}.OC^2H^3O$ (Linalylacetat), findet sich in dem Bergamottöl, Lavendelöl, Neroliöl, Limettöl, Salbeiöl, Sassafrasblätteröl etc. Künstlich wird es erhalten durch Erhitzen von Linalool mit Essigsäureanhydrid. Letzterer Aether, welcher stets etwas Geraniol- und Terpineolacetat enthält, kommt als „Bergaminol", als Ersatz für Bergamottöl, in den Handel.

Das Linaloolacetat ist eine farblose, angenehm bergamottölartig riechende Flüssigkeit, die sich unter gewöhnlichem Druck und mit Wasserdämpfen nicht ohne Zersetzung destilliren lässt. Auch das Linaloolacetat kommt in einer rechts- und linksdrehenden Form vor. Bei 10 mm Druck siedet es bei 100 bis 102° C.; das specifische Gewicht beträgt 0,898 bei 15° C.

Durch längeres Schütteln mit verdünnter Schwefelsäure geht Linalool in Terpinhydrat (s. dort) über.

Geraniol: $\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}\!>\!CH{-}CH^2{-}CH{=}CH{-}C(CH^3){=}CH{-}CH^2.OH$ (Rhodinol), bildet den Hauptbestandtheil des Palmarosaöls, des echten Rosenöls und des Citronellaöls. Auch in vielen anderen ätherischen Oelen sind kleine Mengen von Geraniol enthalten. Dasselbe ist eine rosenölartig riechende, etwas ölige, optisch inactive Flüssigkeit, welche bei 229 bis 230° siedet. Das specifische Gewicht beträgt 0,880 bis 0,883 bei 15° C.

Zur Isolirung des Geraniols verreibt man die betreffenden Oele mit dem gleichen Gewicht staubfein gepulverten, zuvor frisch geschmolzenen Chlorcalciums, wobei sich die Mischung auf 30 bis 40° C. erwärmt. Die Masse wird dann im Exsiccator in die Kälte gestellt, wodurch sich allmälig krystallinisches Geraniol-Chlorcalcium: $2\,C^{10}H^{18}O + CaCl^2$, ausscheidet. Das feste Product wird hierauf zerkleinert, mit Aether gewaschen, mit Wasser zerlegt und das ausgeschiedene Geraniol schliesslich mit Wasserdämpfen abdestillirt.

Als primärer einatomiger Alkohol geht das Geraniol bei vorsichtiger Oxydation zunächst in den entsprechenden Aldehyd, das Citral: $C^{10}H^{16}O$ (s. dort), und weiter in die correspondirende einbasische Säure, die Geraniumsäure: $C^{10}H^{16}O^2$, über. Bei stärkerer Oxydation liefert das Geraniol Methyl-

Hexylenketon: $CH^3—CO—C^6H^{11}$ (s. unten), β-Methyladipinsäure (s. Menthol), Lävulinsäure (s. S. 911), Aceton etc. Gasförmiger Chlor- und Bromwasserstoff führen das Geraniol in flüssiges Geraniolchlorid: $C^{10}H^{17}Cl$, und Geraniolbromid: $C^{10}H^{17}Br$, über. Bei Einwirkung von alkoholischer Kalilauge liefern letztere Verbindungen Terpineol: $C^{10}H^{17}.OH$, einen Terpenalkohol, der auch beim Erhitzen von Geraniol mit Wasser auf 200° C. durch moleculare Umlagerung gebildet wird. $KHSO^4$ verwandelt das Geraniol in ein olefinisches Terpen: $C^{10}H^{16}$, wenn es damit 20 Minuten lang auf 170° C. erhitzt wird; Siedep. 172 bis 174° C., specif. Gewicht 0,8232 bei 20° C.

Geraniolformiat: $C^{10}H^{17}.OCHO$, ist ein wohlriechendes, bei 104 bis 105° C. (bei 10 mm Druck) siedendes Liquidum. Geraniolacetat: $C^{10}H^{17}.OC^2H^3O$, riecht lavendelartig; es siedet bei 111 bis 115° C. (bei 10 mm Druck). Diese Ester entstehen beim Kochen von Geraniol mit den entsprechenden Säuren. Bei der directen Destillation und bei der Destillation mit Wasserdämpfen werden diese Ester zersetzt.

Citronellol: $C^{10}H^{19}.OH$ oder $\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}>C=CH—CH^2—CH^2—CH(CH^3)—CH^2—CH^2.OH$ (Reuniol, Rhodinol, Roseol) kommt als linksdrehende Modification im echten Rosenöl vor; Gemische von — und + Citronellol sind in den Geraniumölen und in dem Citronellaöl enthalten. Das Citronellol ist eine angenehm rosenartig riechende Flüssigkeit, die bei 225 bis 226° C. siedet. Specif. Gewicht 0,862 bei 15° C. Bei der Oxydation liefert das Citronellol zunächst einen Aldehyd, das Citronellal: $C^{10}H^{18}O$, (s. unten), bei weiterer Oxydation entsteht die ölige Citronellasäure: $C^{10}H^{18}O^2$, und andere Producte.

Ueber den Benzylalkohol: $C^6H^5.CH^2.OH$, s. S. 1024, über die Terpenalkohole Sabinol: $C^{10}H^{15}.OH$, Thujylalkohol: $C^{10}H^{17}.OH$, Terpineol: $C^{10}H^{17}.OH$, Borneol: $C^{10}H^{17}.OH$, Menthol: $C^{10}H^{19}.OH$, Terpin: $C^{10}H^{18}(OH)^2$ und Terpinhydrat: $C^{10}H^{18}(OH)^2 + H^2O$, s. dort.

2. Aldehyde. Acetaldehyd: $CH^3—CHO$, kommt in kleiner Menge, vermuthlich als secundäres Product, in dem wässerigen Destillate verschiedener Samen vor. Das Gleiche ist wohl auch bei dem Valeriansäurealdehyd: $C^4H^7—CHO$, der Fall, welcher neben Acetaldehyd in dem Destillate der Pfefferminze, des Cajeputöls und einiger Eucalyptusöle beobachtet ist. Oelsäurealdehyd: $C^{18}H^{34}O$, ist im Irisöl enthalten. Zu den Olefinaldehyden zählt ferner der Citronellaldehyd: $C^{10}H^{18}O$, zu den Diolefinaldehyden das Citral: $C^{10}H^{16}O$.

Der Citronellaldehyd: $\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}>C=CH—CH^2—CH^2—CH(CH^3)—CH^2—CHO$ (Citronellal), ist in einer rechts- und einer linksdrehenden Form bekannt, die durch vorsichtige Oxydation von + und — Citronellol (s. oben) gebildet werden. + Citronellaldehyd findet sich im Citronenöl und im ätherischen Oel von *Eucalyptus maculata*. Andere Oele scheinen Gemische von + und — Citronellaldehyd zu enthalten. — Citronellaldehyd wird durch Oxydation von — Citronellol aus Rosenöl gewonnen.

Der Citronellaldehyd ist ein angenehm riechendes, bei 205 bis 208° C. siedendes Oel vom specif. Gewicht 0,854 bei 17° C. Mit $NaHSO^3$ liefert es eine krystallinische Verbindung. Durch Reduction geht es in Citronellol: $C^{10}H^{19}.OH$, durch Oxydation in Citronellasäure: $C^{10}H^{18}O^2$ (s. oben) über. Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid liefert der Citronellaldehyd Isopulegol: $C^{10}H^{17}.OH$ (s. dort). Zur Identificirung des Citronellaldehyds dient dessen Verbindung mit Semicarbazid (s. S. 784), die sich beim Schütteln der alko-

holischen Lösung mit salzsaurem Semicarbazid und Natriumacetat in weissen, bei 84° C. schmelzenden Blättchen ausscheidet.

Citral: $\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}>CH-CH^2-CH=CH-C(CH^3)=CH-CHO$ (Geraniol), ist zu 70 bis 80 Proc. im Lemongrasöl, zu 7 bis 10 Proc. im Citronenöl und als fast ausschliesslicher Bestandtheil im Oel der Blätter von *Backhausia citriodora* enthalten. Es kommt ferner vor im Limettöl, im Mandarinenöl, im Pommeranzenöl, im Melissenöl, im Sassafrasblätteröl, im Oel von *Eucalyptus Steigeriana, Xanthoxylum piperatum, Pimenta officinalis* etc.

Das Citral bildet ein farbloses, stark citronenartig riechendes, optisch inactives, bei 228 bis 229° C. siedendes Liquidum von 0,899 specif. Gewicht bei 15° C. Mit $NaHSO^3$ geht es eine krystallinische Verbindung ein. Künstlich wird es durch vorsichtige Oxydation von Geraniol (s. oben) mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure erhalten. Bei weiterer Oxydation resultirt die ölige Geraniumsäure: $C^{10}H^{16}O^2$, die durch Schwefelsäure von 70 Proc. in krystallisirbare, bei 103,5° C. schmelzende Isogeraniumsäure: $C^{10}H^{16}O^2$, übergeht. Mit verdünnter Schwefelsäure oder mit der zweifachen Menge $KHSO^4$ erhitzt, liefert das Citral Cymol: $C^{10}H^{14}$.

Zur Identificirung des Citrals dient sein Geruch, die Verbindbarkeit mit $NaHSO^3$ und sein Condensationsproduct mit Brenztraubensäure und β-Naphtylamin, die Citral- β-Naphtocinchoninsäure:

$$C^9H^{15}-CHO + CH^3-CO-CO.OH + C^{10}H^7.NH^2$$
$$= C^{10}H^6<\begin{matrix}N:C.C^9H^{15}\\ \quad\;\; | \\ C:CH\\ | \\ CO.OH\end{matrix} + 2H^2O + H^2.$$

Zur Bildung letzterer Säure, welche in citronengelben, bei 197° C. schmelzenden Blättern krystallisirt, erhitzt man 20 g Citral, 12 g Brenztraubensäure und 20 g β-Naphtylamin drei Stunden lang in alkoholischer Lösung.

Sowohl das naturelle Citral, als auch das durch Oxydation des Geraniols etc. gewonnene, ist ein Gemisch zweier einander sehr ähnlicher geometrischer Isomeren (vergl. S. 59). Die Semicarbazidverbindung (s. oben) der einen Form schmilzt bei 164° C., die der anderen bei 171° C.

Ueber das Furfurol: C^4H^3O-CHO s. S. 912, über den Benzaldehyd: C^6H^5-CHO s. S. 1024, den Salicylaldehyd: $C^6H^4(OH)CHO$ s. S. 1031, den Anisaldehyd: $C^6H^4(O.CH^3)CHO$ s. S. 1032, den Cuminaldehyd: $C^6H^4(C^3H^7)CHO$ s. S. 1030 und den Zimmtaldehyd: $C^6H^5.CH=CH-CHO$ s. S. 1097.

3. Ketone. Aceton: $CH^3-CO-CH^3$, ist in dem wässerigen Destillate der Cocablätter, des Patschulikrauts und des chinesischen Thees enthalten (Gildemeister). Methyl-Amylketon: $CH^3-CO-C^5H^{11}$, findet sich im Nelkenöl, Methyl-Nonylketon: $CH^3-CO-C^9H^{19}$, im Rautenöl (siehe S. 339), Diacetyl: $CH^3-CO-CO-CH^3$ (s. S. 339) im wässerigen Destillate der Gewürznelken und des Kümmelsamens (Schimmel u. Comp.).

Methyl-Hexylenketon: $CH^3-CO-C^6H^{11}$ oder $CH^3-CO-CH^2-CH^2-CH=C(CH^3)^2$ (Methylheptenon), kommt im Lemongrasöl, Linaloëöl und Citronellöl vor. Es wird gebildet bei der weiteren Oxydation des Linalools, Geraniols und Citrals, sowie bei der trockenen Destillation von Cineolsäureanhydrid (s. dort). Synthetisch wird es erhalten durch Einwirkung von 1 Mol. Amylenbromid auf 2 Mol. der Natriumverbindung des Acetylacetons (s. S. 339) und Erhitzen des hierbei resultirenden Productes mit starker Natronlauge (Barbier). Das Methyl-Hexylenketon ist eine farblose, stark

nach Amylacetat riechende Flüssigkeit, die bei 173 bis 174° C. siedet. Specif. Gewicht 0,853 bei 20° C. Bei der Oxydation mit $KMnO^4$ liefert es Aceton und Lävulinsäure (s. S. 911). Beim Erhitzen mit Chlorzink geht das Methyl-Hexylen-Keton in das bei 133° C. siedende Meta-Hydroxylol: C^8H^{12}, über.

Ueber das Carvon: $C^{10}H^{14}O$ s. S. 1001, über das Iron: $C^{13}H^{20}O$, den Laurineencampher: $C^{10}H^{16}O$, das Fenchon: $C^{10}H^{16}O$, das Thujon: $C^{10}H^{16}O$, das Pulegon: $C^{10}H^{16}O$, das Cineol: $C^{10}H^{18}O$, welches als ein Lacton oder Terpenoxyd aufzufassen ist und das Menthon: $C^{10}H^{20}O$, s. dort.

4. Zusammengesetzte Aether sind in kleinerer oder grösserer Menge in vielen ätherischen Oelen vorhanden. Am verbreitetsten ist der Salicylsäure-Methyläther: $C^6H^4(OH)CO.OCH^3$ (s. S. 1074), der jedoch zum Theil nicht als solcher in den betreffenden Pflanzen präexistirt, sondern erst das Spaltungsproduct eines Glycosides ist. Ueber das Vorkommen von Hexyl- und Octylestern s. S. 263 und 695. Ester der Benzoësäure finden sich im Ylang-Ylangöl und im Tolubalsamöl, Ester der Zimmtsäure im Perubalsam-, Tolubalsam- und Storaxöl. Auch die Terpenalkohole, das Linalool, das Geraniol und Menthol, kommen häufig in Gestalt von Estern, besonders der Essigsäure, in ätherischen Oelen vor.

Die in den wässerigen Destillaten der ätherischen Oele häufig auftretenden kleinen Mengen von Ameisensäure, Essigsäure, Buttersäure, Baldriansäure etc., sowie das Vorkommen von Methylalkohol in denselben, dürfte auf eine Verseifung von zusammengesetzten Aethern durch die Wasserdämpfe zurückzuführen sein. Das Gleiche gilt von dem Auftreten der Myristicinsäure: $C^{14}H^{28}O^2$, im Iris- und Muskatnussöl, der Palmitinsäure: $C^{16}H^{32}O^2$, im Arnikablüthenöl, Moschuskörneröl etc.

5. Phenole sind, zum Theil als solche, zum Theil in Gestalt ihrer Methyl- und Aethyläther, in vielen ätherischen Oelen beobachtet worden.

Ueber das Thymol: $C^{10}H^{13}.OH$ s. S. 998, über das Carvacrol: $C^{10}H^{13}.OH$ s. S. 1002. Chavicol: $C^9H^{10}O$, Anethol: $C^{10}H^{12}O$, Estragol: $C^{10}H^{12}O$, Eugenol: $C^{10}H^{12}O^2$, Safrol: $C^{10}H^{12}O^2$, Apiol: $C^{12}H^{14}O^4$ etc. werden später besprochen werden.

C. Stickstoff- und schwefelhaltige Bestandtheile der ätherischen Oele.

Ammoniak und Trimethylamin treten gelegentlich als Zersetzungsproducte bei der Darstellung der ätherischen Oele auf und gehen zum Theil in das wässerige Destillat über. Ueber das Vorkommen des Cyanwasserstoffs vergl. S. 718, 725 und 1028. Indol: C^8H^7N (s. S. 1116), ist in geringer Menge im Jasminöl, Skatol: C^9H^9N (s. S. 1117) im Zibeth, Anthranilsäure-Methyläther: $C^6H^4(NH^2)—CO.OCH^3$, im Neroliöl und im Jasminöl enthalten. Damascenin: $C^9H^{11}NO^3$, findet sich im Nigellaöl.

Methylsulfid: $(CH^3)^2S$ (s. S. 302), ist in kleiner Menge im amerikanischen Pfefferminzöl enthalten. Ueber das Vorkommen von Vinylsulfid: $(C^2H^3)^2S$ und Allylsulfid: $(C^3H^5)^2S$, in den Alliumölen s. S. 691. über sonstige Sulfide s. Zwiebel- und Asafoetida-Oel.

Als stickstoff- und schwefelhaltige Oele figurirt die Gruppe der „Senföle", vergl. S. 767, 769 und 1057.

I. Terpenreiche ätherische Oele.

Terpentinöl.

Oleum terebinthinae, Terpentinspiritus.

Geschichtliches. Das Terpentinöl wurde bereits im Alterthume dargestellt; die Bezeichnung *Spiritus terebinthinae* datirt aus dem Mittelalter. Die erste Elementaranalyse des Terpentinöls führte Houton-Labillardière 1818 aus.

Mit dem Namen Terpentinöl bezeichnet man einige, als charakteristischen Hauptbestandtheil Pinen: $C^{10}H^{16}$, enthaltende, ätherische Oele, welche durch Destillation des Harzsaftes (Terpentins) der den Familien der Abietineen und Cupressineen angehörenden Nadelhölzer gewonnen werden. Dasselbe findet sich in jenen Bäumen in grösserer oder geringerer Menge in besonderen Oel- oder Harzgängen aufgespeichert, aus denen es gemengt mit Harz als sogenannter Terpentin ausfliesst, wenn man die betreffenden Stämme bis in die äusseren Schichten des Holzes ritzt oder anbohrt.

Die grösste Menge des im Handel befindlichen Terpentinöls wird in Nordamerika durch Destillation des Terpentins von *Pinus australis s. P. palustris* und *P. taeda* gewonnen, und zwar wird letzterer zu diesem Zweck in den grösseren Betrieben mit Wasserdampf, in den kleineren Betrieben ohne Zusatz von Wasser, direct in kupfernen Blasen so lange erhitzt, als noch Oel übergeht. Der hierbei verbleibende Destillationsrückstand wird als Colophonium in den Handel gebracht (s. dort). Sehr beträchtliche Mengen von Terpentinöl werden auch in Westfrankreich durch Destillation des Terpentins von *Pinus pinaster s. maritima*, gewöhnlich unter Mitwirkung von Wasserdampf, welchen man in die geschmolzene Masse eintreten lässt, gewonnen. Beträchtliche Mengen von Terpentinöl werden ferner in Russland, Polen und Schweden aus dem Terpentin von *Pinus silvestris*, *Picea vulgaris* und *Pinus vulgaris*, in Oesterreich aus dem Terpentin von *Pinus laricio*, sowie in Südtirol (venetianisches Terpentinöl) aus dem Terpentin von *Pinus larix* dargestellt. Das sogenannte englische Terpentinöl wird meist aus amerikanischem Terpentin destillirt; das sogenannte deutsche Terpentinöl (Kienöl) wird nur zum kleinen Theil in Deutschland durch trockene Destillation der harzreichen Wurzelstöcke von *Pinus silvestris* gewonnen, gewöhnlich wird es aus Russland importirt. Die Ausbeute an Terpentinöl schwankt, je nach der angewendeten Terpentinsorte, zwischen 15 und 30 Proc.

Die überwiegende Hauptmenge der Terpentinöle besteht, wie bereits erwähnt, aus Pinen: $C^{10}H^{16}$, denen bisweilen kleine Mengen anderer Terpene, polymerer Terpene und sauerstoffhaltiger Bestandtheile beigemengt sind. Die aus verschiedenen Nadelhölzern gewonnenen Terpentinöle zeigen in den specifischen Gewichten (0,855 bis 0,875) und in den Siedepunkten kleine Verschiedenheiten. Grössere Verschiedenheiten treten dagegen in dem Geruch und in dem Rotationsvermögen auf. Während das französische und das venetianische Terpentinöl (aus *Pinus larix* und *P. laricio*) den polarisirten Lichtstrahl mehr oder minder stark nach links ablenken, ist das englische, das russische (deutsche) und amerikanische Terpentinöl rechtsdrehend.

Das französische Terpentinöl und das venetianische Terpentinöl bestehen im Wesentlichen aus Links-Pinen, das amerikanische Terpentinöl im Wesentlichen aus Rechts-Pinen (Berthelot, Wallach u. A.), das russische Terpentinöl aus einem Gemisch von Rechts-Pinen,

Sylvestren, Dipenten und Cymol (Tilden, Flawitzky, Wallach); das schwedische Terpentinöl enthält dieselben Bestandtheile wie das russische Terpentinöl (Atterberg).

Um das Terpentinöl von harzartigen Beimengungen und von Spuren Ameisensäure, Essigsäure etc. zu befreien, mischt man es mit der sechsfachen Menge Wasser, sowie mit etwas Kalkmilch, und unterwirft es alsdann der directen Destillation. Das mit den Wasserdämpfen übergehende Oel ist mittelst einer Florentiner Flasche zu sammeln, nach der Klärung zu filtriren und alsdann in wohl verschlossenen Flaschen, geschützt vor Licht, aufzubewahren — *Oleum terebinthinae rectificatum* —. Das derartig gereinigte, linksdrehende französische Terpentinöl wird auch als Terebenten: Links-Pinen, das rechtsdrehende amerikanische Terpentinöl auch als Australen: Rechts-Pinen, bezeichnet.

Eigenschaften. Das Terpentinöl ist im frisch rectificirten Zustande eine neutrale, leicht bewegliche, farblose, eigenthümlich riechende Flüssigkeit, welche gegen 160° C. siedet. Sein specifisches Gewicht schwankt je nach der Sorte bei 15° C. meist zwischen 0,865 und 0,875. Seine Dampfdichte wurde als 4,69 (Luft = 1) ermittelt. In Wasser ist es kaum löslich; an Alkohol von 90 bis 91 Proc. erfordert es 8 bis 10 Thle. zur vollständigen Lösung. Mit absolutem Alkohol, Aether, Chloroform, Petroleumäther, Schwefelkohlenstoff, fetten und ätherischen Oelen mischt es sich in jedem Mengenverhältniss. Schwefel, Phosphor, Kautschuk und besonders Harze werden von dem Terpentinöl in reichlicher Menge gelöst. Das Rotationsvermögen ist je nach der Sorte ein verschiedenes (vergl. oben).

Bei längerer Aufbewahrung an der Luft und namentlich am Licht erleidet das Terpentinöl wesentliche Veränderungen, besonders leicht werden das russische und schwedische Terpentinöl verändert. In Folge einer Aufnahme von Sauerstoff färbt es sich allmälig gelblich, verliert seine Dünnflüssigkeit, nimmt saure Reaction und bisweilen auch einen anderen Geruch an. Auch der Siedepunkt, das specifische Gewicht, das Drehungsvermögen, sowie auch die Löslichkeitsverhältnisse erleiden hierbei eine Veränderung. Ein derartig verändertes, verharztes Terpentinöl enthält ausser kleinen Mengen von Ameisensäure und Essigsäure etwas Cymol $C^{10}H^{14}$, geringe Mengen eines aldehydartigen Körpers und grössere oder geringere Mengen harzartiger Substanzen. Bei der Verharzung absorbirt das Terpentinöl, ebenso wie auch die anderen Terpene, Sauerstoff (s. S. 1162) und ruft alsdann die für das Ozon charakteristischen Erscheinungen hervor, wenn es mit leicht oxydirbaren Körpern in Berührung gebracht wird — ozonisirtes Terpentinöl —.

Schwefelsäure verändert das Terpentinöl je nach der Concentration und je nach den obwaltenden Bedingungen in verschiedener Weise, indem sie die Bildung dickflüssiger, polymerer Terpene: $(C^{10}H^{16})^n$, von optisch inactivem Camphen: $C^{10}H^{16}$, von Dipenten: $C^{10}H^{16}$, von Terpinen: $C^{10}H^{16}$, von Cymol: $C^{10}H^{14}$, von paraffinartigen Körpern etc. veranlasst. Ein Gemisch dieser Kohlenwasserstoffe bildet das sogenannte Tereben[1]).

---

[1]) Zur Darstellung des Terebens, welches zeitweilig als Wundverbandmittel und zum Ozonisiren der Luft beschränkte Anwendung gefunden hat, fügt man zu 1 Liter französischen Terpentinöls auf einmal 10 ccm englischer Schwefelsäure und schüttelt die Masse tüchtig durch. Ist nach öfterem Durchschütteln die Temperatur der Mischung auf 70° C. gesunken, so fügt man von Neuem 10 ccm Säure zu, schüttelt die Masse häufig um und fügt, sobald die Temperatur wieder auf 70° C. herabgesunken ist, abermals 10 ccm Säure zu. In gleicher Weise sind hierauf der Mischung noch ein viertes und fünftes Mal 10 ccm Schwefelsäure zuzusetzen. Um das Terpen-

Wird das Terpentinöl mit Schwefelsäure geschüttelt, welche zuvor mit einem gleichen Volumen Wasser verdünnt war, so findet bei gewöhnlicher Temperatur kaum eine Einwirkung statt, sondern erst bei 80° C. wird es unter Bildung von Terpinen und anderen Körpern allmälig seiner optischen Activität beraubt.

Von rauchender und von concentrirter Salpetersäure wird das Terpentinöl mit solcher Heftigkeit angegriffen, dass es sich entzündet. Beim Kochen mit verdünnter Salpetersäure werden zahlreiche Producte gebildet, wie z. B. Cyanwasserstoff, Ameisensäure, Essigsäure, Buttersäure, Oxalsäure, Terpenylsäure (s. S. 530), Terebinsäure (s. S. 530), Para-Toluylsäure (s. S. 1056), Terephtalsäure (s. S. 1059) etc. Die Terpenylsäure wird in besonders reichlicher Menge gebildet, wenn das Terpentinöl mittelst Kaliumdichromats und Schwefelsäure der Oxydation unterworfen wird (s. S. 530).

Wird Nitrosylchlorid: NOCl, in mit Chloroform verdünntes Terpentinöl (französisches oder amerikanisches) unter Abkühlung eingeleitet, so scheidet sich Terpentinölnitrosylchlorid: $C^{10}H^{16}.NOCl$, Pinennitrosylchlorid, in Krystallen aus. Leichter resultirt diese Verbindung nach Wallach in folgender Weise: 50 ccm Terpentinöl werden mit 50 ccm Amylnitrit und 50 ccm Eisessig gemischt und dieser durch eine Kältemischung abgekühlten Mischung alsdann allmälig 15 ccm roher Salzsäure (von 33 Proc.) derartig versetzt, dass man mit jedem neuen Zusatz wartet, bis die auftretende Blaufärbung verschwunden ist. Das ausgeschiedene Krystallpulver ist durch Lösen in Chloroform und Wiederausfällen mit Methylalkohol zu reinigen. Farblose, bei 103° C. schmelzende, optisch inactive Kryställchen. Durch Erwärmen mit alkoholischer Kalilösung wird hieraus das aus Alkohol schön krystallisirende, bei 132° C. schmelzende Nitrosopinen: $C^{10}H^{15}.NO$, gebildet.

Mit Chlorwasserstoff vereinigt sich das Terpentinöl (französisches oder amerikanisches) zu den Verbindungen $C^{10}H^{16} + HCl$ und $C^{10}H^{16} + 2HCl$. Das 1803 von Kindt entdeckte Chlorhydrat: $C^{10}H^{16} + HCl$ (Terpentinölmonochlorhydrat, Pinenhydrochlorid, salzsaures Terpentinöl, künstlicher Campher), wird gebildet beim Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff in abgekühltes, trockenes Terpentinöl oder in ein abge-

---

tinöl in möglichst innige Berührung mit der Säure zu bringen, ist ein häufiges Umschütteln der auf 120 bis 130° C., wenn nicht noch höher sich von selbst erhitzenden Masse erforderlich. Nach 24stündigem Stehen giesst man das Oel von der Schwefelsäure ab, wäscht es mit etwas Natronlauge und unterwirft es alsdann derartig mit Wasserdämpfen der Destillation, dass man es in einer Retorte erwärmt und hierauf einen kräftigen Dampfstrom so lange durch das Oel leitet, als noch Rohtereben übergeht. Sollte das auf diese Weise gewonnene Rohtereben noch nicht vollständig optisch inactiv sein, so muss dasselbe von Neuem mit Schwefelsäure geschüttelt (auf 1 Liter Rohtereben 20 ccm Säure) und alsdann abermals, wie oben erörtert, destillirt werden. Aus dem schliesslich gewonnenen optisch inactiven Product ist das Tereben durch oft wiederholte fractionirte Destillation, wobei die zwischen 155 und 165° C. übergehenden Antheile zu sammeln sind, abzuscheiden.

Das nach dem Abdestilliren des Rohterebens mittelst eines Dampfstroms zurückbleibende dickflüssige Liquidum, das sogenannte Rohcolophen, enthält zum Theil noch dieselben Verbindungen wie das Rohtereben, gemengt jedoch mit polymeren hochsiedenden Terpenen: $(C^{10}H^{16})^n$ (Ditereben, Tetratereben, Colophen etc.), inactivem Borneol: $C^{10}H^{18}O$, und anderen nicht näher bekannten Körpern.

Das nach obigen Angaben dargestellte Tereben bildet eine optisch inactive, farblose oder schwach gelblich gefärbte, schwach thymianartig riechende Flüssigkeit vom specif. Gewicht 0,860 bei 15° C. Siedep. 155 bis 165° C. Bei längerer starker Abkühlung scheidet sich daraus inactives Camphen: $C^{10}H^{16}$ (s. S. 1169), aus.

kühltes Gemisch aus 1 Vol. Terpentinöl und 2 Vol. Schwefelkohlenstoff bis zur vollständigen Sättigung. Kühlt man alsdann die Masse unter 0° ab, so scheidet sich das feste Chlorhydrat als eine krystallinische Masse aus, welche nach dem Abtropfen und Auspressen durch Umkrystallisation aus heissem Alkohol oder durch Sublimation leicht gereinigt werden kann. Die von den Krystallen des Terpentinölmonochlorhydrats getrennte Flüssigkeit scheint ebenfalls die Zusammensetzung $C^{10}H^{16} + HCl$ zu besitzen. Das Terpentinölmonochlorhydrat bildet farblose, sublimirbare, nadelförmige Krystalle von campherartigem Geruch. Je nach der Abstammung des zur Darstellung angewendeten Terpentinöls schwankt der Schmelzpunkt (zwischen 115 und 125° C.) und das optische Drehungsvermögen jener Krystalle. Das aus reinem + Pinen dargestellte Pinenhydrochlorid ist optisch inactiv, das aus — Pinen dargestellte ist linksdrehend; beide Hydrochloride schmelzen bei 125° C. In Alkohol sind die Terpentinölmonochlorhydrate leicht löslich (1 : 3), nicht dagegen in Wasser.

Das Terpentinöldichlorhydrat: $C^{10}H^{16} + 2HCl$, Dipentendihydrochlorid, entsteht, wenn Chlorwasserstoff unter Vermeidung von Erwärmung in alkoholische, ätherische oder Eisessiglösung des Terpentinöls (1 : 2) bis zur Sättigung eingeleitet wird. Setzt man hierauf die dunkel gefärbte Flüssigkeit einige Zeit der Luft aus, so scheidet sich das Dichlorhydrat krystallinisch ab. Durch Abpressen, Lösen in wenig heissem Alkohol und Fällen der Lösung mit Wasser ist das Terpentinöldichlorhydrat zu reinigen (Berthelot, Wallach u. A.). Bei der Bildung des Terpentinöldichlorhydrats findet zunächst eine Umwandlung — Inversion — des in dem Terpentinöl enthaltenen Pinens in Dipenten statt. Das Terpentinöldichlorhydrat bildet farblose, in Alkohol leicht lösliche, bei 50° C. schmelzende, rhombische Krystalle, deren alkoholische Lösung optisch inactiv ist. Durch trockene Destillation, sowie durch anhaltendes Kochen mit Wasser oder Kalilauge wird diese Verbindung in Chlorwasserstoff und Dipenten (s. S. 1172) gespalten.

Ein mit obigem Dipentendihydrochlorid isomeres, bei 25° C. schmelzendes Chlorid wird erhalten bei der Sättigung einer Lösung von Cineol in Eisessig (1 : 1) mit Chlorwasserstoffgas, unter Abkühlung auf 0° (Baeyer). Letztere Verbindung (Schmelzp. 25°) wird als Cis-, erstere (Schmelzp. 50°) als Trans-Dipentendihydrochlorid bezeichnet; dieselben stehen in gleichem Verhältniss zu einander wie Maleïn- und Fumarsäure (s. S. 59). Das entsprechende Cis-Dipentenhydrobromid: $C^{10}H^{16} + 2HBr$, schmilzt bei 37° C. Das aus Dipenten (s. S. 1172) durch Einwirkung von HBr darstellbare (gewöhnliche) Trans-Dipentenhydrobromid: $C^{10}H^{16} + 2HBr$, schmilzt bei 64° C.

Durch anhaltendes Kochen mit alkoholischer Kalilauge oder durch Destillation über Aetzkalk werden die Chlorhydrate des Terpentinöls in Kohlenwasserstoffe der Formel: $C^{10}H^{16}$ zurückverwandelt, die zum Theil identisch mit den Camphenen (s. S. 1169) verschiedenen Ursprungs sind. Optisch active Camphene: $C^{10}H^{16}$, entstehen beim Erhitzen der Monohalogenwasserstoffverbindungen des Terpentinöls mit gewissen organischen Salzen, wie z. B. mit stearinsaurem Kalium oder mit getrockneter Seife auf 200 bis 220° C. oder mit Natriumacetat und Eisessig auf 200° C. Die aus den verschiedenen Terpentinölsorten gewonnenen Camphene zeigen einige Verschiedenheiten, besonders in dem Verhalten gegen das polarisirte Licht: das aus englischem und amerikanischem Terpentinöl gewonnene Camphen, das Austracamphen, ist rechtsdrehend, das aus französischem Terpentinöl gewonnene, das Teracamphen, dagegen linksdrehend.

Die Bromwasserstoffverbindung des Terpentinöls $C^{10}H^{16} + HBr$ ist der

des Chlorwasserstoffs sehr ähnlich, sie schmilzt bei 90° C.; die Jodwasserstoffverbindung ist dagegen eine nur wenig beständige Flüssigkeit. Chlor wird von dem Terpentinöl unter beträchtlicher Wärmeentwickelung, Bildung von Chlorwasserstoff, sowie von Chlorsubstitutionsproducten, in reichlicher Menge absorbirt. In feiner Vertheilung wird das Terpentinöl besonders durch überschüssiges Chlor, unter Entzündung und Abspaltung von Kohlenstoff zerlegt. Brom verbindet sich bei niedriger Temperatur (— 20° C.) mit dem Pinen des Terpentinöls zu einem flüssigen Dibromid: $C^{10}H^{16}Br^2$. Dieselbe Verbindung wird auch gebildet bei der Einwirkung von Brom auf Terpin (s. unten). Bei der Destillation, namentlich nach Zusatz von alkoholischer Kalilösung oder von Anilin, geht das Terpentinöldibromid in Cymol: $C^{10}H^{14}$, über:

$$C^{10}H^{16}Br^2 = 2\,HBr + C^{10}H^{14}.$$

Lässt man 0,7 Vol. Brom tropfenweise zu einem durch Eis gekühlten Gemenge von 1 Vol. Terpentinöl, 4 Vol. Alkohol und 4 Vol. Aether zufliessen, so entstehen Tetrabromide: $C^{10}H^{16}Br^4$, deren Eigenschaften je nach der Natur des angewendeten Terpentinöls verschieden sind (vergl. S. 1169 u. f.).

Trägt man in Terpentinöl allmälig gepulvertes Jod ein, so findet unter Entwickelung von Jodwasserstoff und von Joddampf eine lebhafte Einwirkung — Fulmination — statt. Erhitzt man die Masse nach beendeter heftiger Einwirkung längere Zeit am Rückflusskühler, so werden reichliche Mengen von Cymol: $C^{10}H^{14}$, gebildet:

$$C^{10}H^{16} + 2\,J = C^{10}H^{14} + 2\,HJ.$$

Gleichzeitig werden zwei paraffinartige Kohlenwasserstoffe $C^{10}H^{18}$ und $C^{10}H^{20}$ gebildet, von denen der eine bei 160° C., der andere bei 170° C. siedet. Dieselben Kohlenwasserstoffe entstehen auch beim Erhitzen von Terpentinöl mit Jodphosphonium: PH^4J, bezüglich mit Jodwasserstoffsäure auf hohe Temperaturen.

Leitet man Terpentinöl durch eine glühende Röhre, so wird dasselbe unter Abscheidung von viel Kohle und starker Wasserstoffentwickelung in verschiedene Kohlenwasserstoffe, wie z. B. Benzol, Toluol, Xylol (1, 3), Naphtalin, Phenanthren, Anthracen, Methylanthracen, verwandelt. Bei zweistündigem Erhitzen auf 250 bis 300° C. in geschlossenen Gefässen verwandelt sich das Terpentinöl in isomere und polymere Verbindungen (Isotereben, welches dem Dipenten sehr ähnlich ist, Tetraterebenten etc.).

Anwendung. Das Terpentinöl dient zur Herstellung von Lacken und Firnissen, zum Verdünnen der Oelfarben, sowie als innerliches und äusserliches Arzneimittel.

Prüfung. Da das Terpentinöl das billigste aller ätherischen Oele ist, so ist eine Verfälschung mit anderen ätherischen Oelen wohl ausgeschlossen. Auch andere Beimengungen, wie z. B. Petroleumbenzin, Harzöle etc., würden das specifische Gewicht, den Siedepunkt, den Geruch und die sonstigen Eigenschaften desselben mehr oder minder modificiren. Es bilde eine wasserhelle, leicht bewegliche, farblose, neutrale Flüssigkeit von charakteristischem, nicht unangenehm an Kienöl erinnerndem Geruch. Das specifische Gewicht schwanke bei dem gewöhnlichen Terpentinöl zwischen 0,865 und 0,875, bei dem rectificirten Terpentinöl zwischen 0,860 und 0,870. Bei der Destillation sollen zwischen 155 und 165° C. wenigstens 80 bis 85 Proc. übergehen. In dünner Schicht in einem Schälchen auf dem Wasserbade erhitzt, hinterlasse es keinen oder doch nur einen sehr geringen harzartigen Rückstand. Auf verdünnte Indigolösung und auf Lackmuslösung wirke es nicht verändernd ein, ebensowenig verursache es eine Blaufärbung des damit geschüttelten

Jodkaliumstärkekleisters. Längere Zeit aufbewahrtes, ozonisirtes Terpentinöl zeigt letzteres Verhalten in mehr oder minder starkem Maasse.

Als sogenanntes Patent-Terpentinöl werden Gemische von Terpentinöl mit Petroleum bezeichnet. Die Preussische Steuerbehörde schreibt zur Erkennung des Patent-Terpentinöls vor, dass 10 ccm Oel und 10 ccm Anilin sich bei kräftigem Schütteln nach fünf Minuten klar mischen sollen. Bei Patent-Terpentinöl soll letzteres nicht der Fall sein (?). Diese Probe ist wenig zuverlässig! Wird dagegen 1 ccm Terpentinöl (französisches oder amerikanisches) mit 60 ccm Bromwasser, welches bei 15° C. gesättigt ist, geschüttelt, so erfolgt bei reinem, frischem Terpentinöl vollständige Absorption des Broms. Bei älterem Terpentinöl ist etwa ein Drittel abzudestilliren und dieses dann mit Bromwasser zu prüfen (F. Evers).

Der Nachweis eines Petroleumzusatzes zum Terpentinöl lässt sich auch dadurch führen, dass man eine Probe desselben der Destillation mit Wasserdämpfen unterwirft. Reines Terpentinöl hinterlässt hierbei nur einen geringen, petroleumhaltiges dagegen einen beträchtlichen, mehr oder minder fluorescirenden, unangenehm riechenden Rückstand. An Alkohol von 90 Vol.-Proc. erfordert das Terpentinöl nur 10 bis 12 Thle. zur Lösung. Ueber die Prüfung auf Harzöle s. S. 120 u. f.

Terpinhydrat: $C^{10}H^{16} + 3H^2O$ oder $C^6H^8(OH)^2\begin{cases}CH^3\\C^3H^7\end{cases} + H^2O$.

Syn.: *Terpinum hydratum.*

Geschichtliches. Das Auftreten von Terpinhydrat im Terpentinöl ist bereits 1727 von Geoffroy beobachtet. Dumas und Péligot erkannten 1834 diese Verbindung als ein Hydrat des Terpentinöls. Die chemische Constitution des Terpinhydrats wurde erst durch die Untersuchungen von Wallach, Baeyer u. A. aufgeklärt.

Terpinhydrat ist, vermuthlich als secundäres Product, in altem Cardamomen- und Basilicumöl beobachtet worden (Dumas, Péligot).

Bleibt das Terpentinöl längere Zeit, namentlich in der Wärme, mit Wasser in Berührung, so bildet sich allmälig ein krystallinisches Hydrat: $C^{10}H^{16} + 3H^2O$, Terpinhydrat genannt. Letztere Verbindung entsteht auch, wenn Pinen, Limonen, Dipenten, Cineol, Linalool, Geraniol oder Terpineol längere Zeit mit verdünnten Mineralsäuren bei gewöhnlicher Temperatur in Berührung bleiben.

Darstellung. Terpinhydrat wird leicht in reichlicher Menge erhalten, wenn man ein Gemisch aus 8 Thln. französischem Terpentinöl, 2 Thln. Salpetersäure (1,255 specif. Gewicht) und 2 Thln. Alkohol in einem flachen Gefäss längere Zeit bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft stehen lässt (Hempel). Die von den ausgeschiedenen Krystallen abgegossene Flüssigkeit liefert bei der Neutralisation mit Alkali gewöhnlich noch beträchtliche Mengen von Terpinhydrat. Der Einfluss von Licht und Wärme ist bei letzterer Bereitungsweise möglichst zu vermeiden. Das rohe Terpinhydrat ist zwischen porösen Thonplatten zu pressen und aus siedendem Alkohol oder Eisessig umzukrystallisiren.

Rascher wird das Terpinhydrat erhalten, wenn man das aus Terpentinöl oder Terpineol leicht darstellbare Dipentendichlorhydrat: $C^{10}H^{16} + 2HCl$ (s. S. 1183), in Alkohol löst, diese Lösung mit Wasser vermischt und diese Mischung in flachen Schalen sich selbst überlässt (Flawitzky).

Aus festem Terpineol (s. unten) lässt sich Terpinhydrat quantitativ regeneriren, wenn es, gelöst in wenig Benzol, fünf Tage lang bei gewöhn-

licher Temperatur mit der 100fachen Menge Schwefelsäure von 5 Proc. geschüttelt wird. Bei flüssigem Terpineol findet die Umwandlung erst nach acht bis zehn Tagen statt (Tiemann).

Eigenschaften. Das Terpinhydrat bildet grosse, farblose, fast geruchlose, schwach aromatisch schmeckende, stark glänzende, rhombische Krystalle. Es löst sich in 250 Thln. kalten und 32 Thln. heissen Wassers, sowie in 10 Thln. Weingeist, 100 Thln. Aether, 200 Thln. Chloroform mit neutraler Reaction. Dasselbe schmilzt bei 116 bis 117° C. Gasförmige oder concentrirte wässerige Salzsäure führen das Terpinhydrat in ein Gemisch von Cis- und Trans-Terpentinöldihydrochlorid: $C^{10}H^{16}.2HCl$ (s. S. 1183), concentrirte Jodwasserstoffsäure in Terpentinöldihydrojodid: $C^{10}H^{16}.2HJ$, Schmelzpunkt 78° C., über. Durch längeres Aufbewahren im Exsiccator oder schneller durch Trocknen bei 100° oder durch Destillation verliert das Terpinhydrat 1 Mol. Wasser und geht in das bei 103° C. schmelzende, bei höherer Temperatur ohne Zersetzung in feinen Nadeln sublimirende Glycol Terpin: $C^{10}H^{16} + 2H^2O$ oder $C^6H^8(OH)^2\begin{cases}CH^3\\C^3H^7\end{cases}$, Cis-Terpin, über. Das Cis-Terpin entspricht dem Cis-Dipentenhydrobromid (s. S. 1183). Das damit isomere Trans-Terpin: $C^6H^8(OH)^2\begin{cases}CH^3\\C^3H^7\end{cases}$, wird aus Trans-Dipentenhydrobromid (s. S. 1183) durch Behandlung mit Silberacetat und Eisessig, und Verseifung der hierbei entstehenden Diacetylverbindung mit alkoholischer Kalilauge erhalten. Das Cis-Dipentenhydrobromid liefert unter diesen Bedingungen das gewöhnliche Terpin (Cis-Terpin). Das Trans-Terpin bildet glasglänzende Prismen oder Tafeln, die bei 157° C. schmelzen. Während Cis-Terpin durch Aufnahme von Wasser leicht wieder in Terpinhydrat übergeht, ist dies bei Trans-Terpin nicht der Fall. Verdünnte Schwefelsäure verwandelt Cis- und Trans-Terpin in Terpineol: $C^{10}H^{17}.OH$ (Baeyer).

Werden 25 g Terpinhydrat mit 100 ccm verdünnter Schwefelsäure (1 Thl. H^2SO^4, 2 Thle. H^2O) etwa eine Stunde lang gekocht und das entstandene Product sodann mit Wasserdämpfen destillirt, so gehen Terpinen: $C^{10}H^{16}$, Siedepunkt 179 bis 182° C., Terpinolen: $C^{10}H^{16}$, Siedepunkt 185 bis 190° C. und Terpineol: $C^{10}H^{18}O$, Siedepunkt 218 bis 219° C., über, die durch wiederholte fractionirte Destillation von einander getrennt werden können. Kocht man das Terpinhydrat mit sehr verdünnter Schwefelsäure (1 Vol. H^2SO^4, 7 Vol. H^2O) unter obigen Bedingungen, so wird überwiegend Terpinen: $C^{10}H^{16}$, gebildet. Werden dagegen 25 g Terpinhydrat am Rückflusskühler 10 bis 15 Minuten lang mit 50 ccm Phosphorsäure vom specif. Gewicht 1,12 gekocht und dann durch die heisse Flüssigkeit Wasserdämpfe geleitet, so destillirt fast nur Terpineol: $C^{10}H^{18}O$ (s. unten), über. Die gleiche Verbindung entsteht, wenn 1 Thl. Terpinhydrat mit 2 Thln. trockenem Kaliumbisulfat gemischt und kaum 30 Minuten am Rückflusskühler auf 190 bis 200° C. im Paraffinbad erhitzt wird. Bei längerem Erhitzen entsteht Dipenten: $C^{10}H^{16}$ (Tilden, Wallach).

Prüfung. Die Reinheit des arzneilich angewendeten Terpinhydrats ergiebt sich durch das Aeussere, den Schmelzpunkt und die Löslichkeitsverhältnisse. Es rieche nicht nach Terpentin und zeige die heisse, wässerige Lösung keine saure Reaction.

Das Terpineol: $C^{10}H^{18}O$ oder $C^{10}H^{17}.OH$, welches den Charakter eines tertiären Alkohols besitzt, ist in einer rechtsdrehenden, linksdrehenden und optisch inactiven Form bekannt. — Terpineol findet sich im Niaouliöl, + Terpineol im Cardamomenöl, Levisticumöl und Majoranöl, 0 Terpineol im

Cajeputöl. Auch im Campheröl, Erigeronöl, Kuromojiöl etc. kommt Terpineol, und zwar in flüssiger Form vor.

Künstlich wird + Terpineol bei der Einwirkung von concentrirter Ameisensäure auf — Linalool, unter Abkühlung, erhalten. + Linalool liefert unter diesen Bedingungen — Terpineol, Geraniol 0 Terpineol (Stephan).

Das Terpineol bildet gewöhnlich eine dicke, in Wasser kaum lösliche Flüssigkeit von eigenthümlichem, angenehmem Geruch, welche bei 218 bis 219° C. siedet. Das specifische Gewicht beträgt bei 15° C. 0,940. Im reinen Zustande ist das Terpineol, sowohl in der Rechts-, als auch in der Links- und in der inactiven Form, je eine krystallinische, bei 35° C. schmelzende Masse, die auch in chemischer Beziehung keine Verschiedenheiten zeigt.

Wirkt Brom in abgekühlter Eisessiglösung auf Terpineol ein, so wird das Bromid $C^{10}H^{18}OBr^2$ als schweres Oel erhalten. Letzteres geht bei der Behandlung mit Silberoxyd, Bleioxyd oder alkoholischer Kalilauge in Pinol: $C^{10}H^{16}O$, und in inactives Pinolhydrat: $C^{10}H^{18}O^2$, über. Das Pinol, welches als Nebenproduct auch bei der Darstellung des Pinennitrosylchlorids (siehe S. 1182) gebildet wird, ist ein farbloses, cineolartig riechendes, bei 183 bis 184° C. siedendes, optisch inactives Liquidum von 0,942 specif. Gewicht bei 20° C. Mit Brom liefert es ein charakteristisches, bei 94° C. schmelzendes Dibromid: $C^{10}H^{16}OBr^2$, welches durch Reduction mit Zinkstaub und Essigsäure (bei gewöhnlicher Temperatur) wieder in Terpineol übergeht. Das inactive Pinolhydrat: $C^{10}H^{16}(OH)^2$, bildet nadelförmige, bei 131° C. schmelzende Krystalle (Wallach). Das rechts- und das linksdrehende Pinolhydrat: $C^{10}H^{16}(OH)^2$, welche durch Oxydation von rechts- und linksdrehendem Terpentinöl durch Luft im Sonnenlichte entstehen, schmelzen bei 150° C. (Sobrero). Beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure liefern die Pinolhydrate Pinol.

Mit Wasserdämpfen ist das Terpineol flüchtig, jedoch schwerer als die Terpene. Chlorwasserstoff führt es in ätherischer Lösung in Terpentinöldihydrochlorid: $C^{10}H^{16}.2HCl$, concentrirte Jodwasserstoffsäure beim Schütteln in Terpentinöldihydrojodid: $C^{10}H^{16}.2HJ$ (s. oben), über. Durch Brom im Ueberschuss wird es in Dipentenbromid: $C^{10}H^{16}Br^4$ (s. S. 1172), durch verdünnte Salzsäure oder Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur langsam in Terpinhydrat: $C^{10}H^{16} + 3H^2O$, verwandelt. Mit $KHSO^4$ auf 180 bis 190° C. erhitzt, liefert das Terpineol Dipenten: $C^{10}H^{16}$, mit wässeriger Oxalsäurelösung kurze Zeit gekocht, Terpinolen: $C^{10}H^{16}$ (s. S. 1170). Bei vorsichtiger Oxydation mit Kaliumpermanganat liefert das Terpineol das bei 121° C. schmelzende Trioxyhydrocymol: $C^{10}H^{20}O^3$. Bei der Oxydation mit Chromsäure liefert letzteres die in monoklinen, bei 62,5° C. schmelzenden Pyramiden krystallisirende, ketonartige Verbindung $C^{10}H^{16}O^3$, und bei weiterer Oxydation Terpenylsäure (s. S. 530).

Das flüssige Terpineol findet als „Fliederduft" für Parfümeriezwecke ausgedehnte Verwendung. Für diese Zwecke wird Terpentinöl mit Essigsäure und einer geringen Menge Salzsäure, Salpetersäure oder Schwefelsäure einige Zeit auf 30 bis 60° C. erwärmt, das hierdurch gebildete Terpineolacetat: $C^{10}H^{17}.O.C^2H^3O$, alsdann mit Natronlauge verseift und das Terpineol schliesslich durch fractionirte Destillation gereinigt (Schimmel u. Comp.).

Das „sogenannte Terpinol: $(C^{10}H^{16})^2 + H^2O$", welches durch Kochen von Terpinhydrat mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure nach Wiggers und List entstehen und bei 168° C. sieden soll, ist kein einheitlicher Körper, sondern ein Gemenge von Terpineol: $C^{10}H^{18}O$, Terpinen: $C^{10}H^{16}$, und anderen Terpenen (Wallach).

Das Kienöl: (*Oleum pini*) wird als Nebenproduct bei der trockenen Destillation der harzreichen Wurzeln (bei Torgau und in der Lausitz) oder

des Holzes (Russland, Finland, Schweden) von *Pinus silvestris* gewonnen. Das Kienöl besitzt eine gelbliche Farbe und einen unangenehmen, kienartigen Geruch. Das specif. Gewicht beträgt 0,865 bis 0,875 bei 15° C. Es enthält neben hochsiedenden Kohlenwasserstoffen (Sesquiterpenen), Dipenten: $C^{10}H^{16}$, und Cymol: $C^{10}H^{14}$, zwei rechtsdrehende Terpene, von denen das eine bei 156 bis 157° C. (Rechts-Pinen), das andere bei 175 bis 178° C. (Sylvestren) siedet (Tilden, Flawitzky, Atterberg, Wallach).

Das Krummholzöl: (Latschenkieferöl, Reichenhaller Oel, *Oleum templinum*) wird in Tyrol aus den frischen Nadeln und den jungen Sprossen der Zwergkiefer, *Pinus pumilio*, durch Destillation mit Wasserdämpfen gewonnen. Es bildet ein farbloses oder grünlichgelb gefärbtes, angenehm balsamisch riechendes, linksdrehendes Oel von 0,86 bis 0,87 specif. Gewicht. Es besteht aus einem Gemisch von Links-Pinen, Links-Phellandren, Sylvestren (70 Proc.) mit 5 Proc. Bornylacetat: $C^{10}H^{17}.OC^2H^3O$, und 25 Proc. über 250° C. siedendem Cadinen: $C^{15}H^{24}$. Durch directe Destillation geht der angenehme Geruch des Oels verloren (Bertram, Walbaum).

Dem *Oleum templinum* ist in dem Geruch und in der Zusammensetzung das deutsche Kiefernnadelöl (Waldwollöl, deutsches Fichtennadelöl, *Oleum foliorum pini, Oleum lanae pini*) sehr ähnlich. Dasselbe wird durch Destillation der frischen Nadeln von *Pinus silvestris*, meist als Nebenproduct bei der Bereitung des sogenannten Waldwollextracts, gewonnen. Es ist eine gelblichgrüne, angenehm riechende, rechtsdrehende Flüssigkeit von 0,865 specif. Gewicht bei 15° C. Bei der Destillation gehen 10 Proc. von 160 bis 170° C., 46 Proc. von 170 bis 185° C. und 44 Proc. über 185° C. über. Es enthält Rechts-Pinen, Rechts-Sylvestren, Cadinen, und wahrscheinlich Bornylacetat (Bertram, Walbaum).

Das schwedische Fichtennadelöl, ebenfalls aus den Nadeln von *Pinus silvestris* gewonnen, hat ein specifisches Gewicht von 0,872 bei 15° C. Bei der Destillation gehen 44 Proc. von 160 bis 170° C. und 40 Proc. von 170 bis 185° C. über. Dasselbe enthält dieselben Bestandtheile wie das deutsche Kiefernnadelöl. Rechtsdrehend (Bertram, Walbaum). Das englische Fichtennadelöl, ebenfalls aus den Nadeln von *Pinus silvestris* dargestellt, unterscheidet sich von den deutschen und schwedischen Fichtennadelölen hauptsächlich durch sein Drehungsvermögen nach links (Umney).

Edeltannenöl, aus den Nadeln und den jungen Zweigen von *Abies pectinata* dargestellt, ist linksdrehend. Specif. Gewicht 0,869 bis 0,875 bei 15° C. Enthält Links-Pinen, Links-Limonen, Links-Bornylacetat und Cadinen. Rothtannenöl, aus den Nadeln von *Picea vulgaris* gewonnen, ist linksdrehend. Specif. Gewicht 0,888 bei 15° C. Enthält Links-Pinen, Links-Phellandren, Dipenten, Links-Bornylacetat und Cadinen. Canadisches Tannenöl, *Spruce oil*, aus den Nadeln der Hemlocktanne, *Abies canadensis*, dargestellt, ist linksdrehend. Specif. Gewicht 0,907 bei 15° C. Enthält Links-Pinen, Links-Bornylacetat (36 Proc.) und Sesquiterpen (Bertram, Walbaum). Das Lärchennadelöl (*Pinus larix*) hat ein specif. Gewicht von 0,878 bei 15° C.; dasselbe ist schwach rechtsdrehend. In seiner Zusammensetzung ähnelt es den Tannennadelölen (Schimmel u. Comp.). Das ätherische Oel der Nadeln von *Pinus Cembra*, das Zirbelkiefernadelöl, ist rechtsdrehend; es enthält im Wesentlichen Rechts-Pinen (Flawitzky).

Tannenzapfenöl wird aus den jungen Zapfen von *Abies pectinata* gewonnen. Es ist ein angenehm mild riechendes, stark linksdrehendes Oel von 0,854 specif. Gewicht bei 15° C. Bei der Destillation gehen 16 Proc. von

150 bis 170° C. und 76 Proc. von 170 bis 185° C. über. Es besteht im Wesentlichen aus Links-Pinen und Links-Limonen (Bertram, Walbaum).

Citronenöl.

Limonenöl, *Oleum citri, Oleum de cedro, Oleum Limonis.*

Dieses Oel ist in der äusseren Schale der Früchte von *Citrus Limonum* und von *Citrus medica* enthalten und wird aus ersterer, besonders in Messina, Palermo und Nizza, auf mechanischem Wege, durch Zerreissen der Zellen und nachheriges Auspressen erhalten. Durch Destillation der zerkleinerten Fruchtschalen mit Wasserdämpfen wird ein Oel mit weit weniger feinem Aroma gewonnen, als bei dem unmittelbaren mechanischen Sammeln aus den Oelbehältern. Zur Gewinnung des Citronenöls dienen die unansehulichen, nicht als solche verkäuflichen Limonen. In Messina und Palermo werden die Oelräume der Fruchtschalen durch Umbiegen und Quetschen mit der Hand entleert, das austretende Oel wird gegen einen Schwamm gespritzt und aus letzterem durch Ausdrücken wieder entfernt. In Nizza werden die Fruchtschalen durch Messingnadeln, welche in einer Schüssel aufrechtstehend befestigt sind, aufgerissen und das ausfliessende Oel in einem röhrenartigen Ansatz der Schüssel gesammelt. Das auf die eine oder die andere Weise, in neuerer Zeit auch unter Benutzung von Maschinen, erhaltene Citronenöl bildet nach dem Absetzen und Filtriren ein klares, dünnflüssiges, neutral reagirendes, blassgelbes Liquidum von angenehmem Geruch und brennendem Citronengeschmack. Das durch Destillation gewonnene Oel ist farblos und von weniger angenehmem Geruch und Geschmack. Das specifische Gewicht des gepressten Citronenöls beträgt bei 15° C. 0,857 bis 0,862, im Mittel 0,858. Bei längerer Aufbewahrung, besonders bei Zutritt der Luft, nimmt es eine dunkelgelbe Farbe und eine saure Reaction an, gleichzeitig wird es dickflüssiger und zeigt dann ein höheres specifisches Gewicht. Das Citronenöl besitzt ein starkes Lichtbrechungsvermögen. Den polarisirten Lichtstrahl lenkt es stark nach rechts ab: im 100 mm-Rohr bei 20° C. + 60 bis + 64°. In Wasser ist es nur wenig löslich, dagegen mischt es sich in jedem Mengenverhältniss mit absolutem Alkohol, mit Aether, mit Schwefelkohlenstoff, mit Petroleumäther und mit fetten und ätherischen Oelen. An Alkohol von 95 bis 96 Vol.-Proc. erfordert es frisch bereitet nur 1 Thl., ältere Oele erfordern etwa 2 Thle., an Alkohol von 90 bis 91 Vol.-Proc. etwa 10 Thle. zur Lösung. Diese Lösungen sind meist durch eine geringe Menge schleimartiger Substanzen getrübt. Letztere scheiden sich gewöhnlich auch bei längerer Aufbewahrung in Gestalt eines schmierigen Bodensatzes aus dem Citronenöl ab.

Das Citronenöl besteht im Wesentlichen aus einem Gemisch von Terpenen mit 7,5 Proc. Citral: $C^{10}H^{16}O$, und vielleicht ebenso viel Citronellaldehyd: $C^{10}H^{18}O$, Citronellal (s. dort) — Döbner —. Wird das Citronenöl der directen Destillation unterworfen, so geht die Hauptmenge zwischen 160 bis 180° C. über, während eine geringe Menge eines schwer flüchtigen, aus Polyterpenen und anderen Körpern bestehenden, beim Erkalten mehr oder minder krystallinisch erstarrenden Rückstandes verbleibt. Das Destillat enthält geringe Mengen von Phellandren, gegen 170° C. siedend (Schimmel u. Comp.); im Wesentlichen besteht es aus dem bei 175° C. siedenden Rechts-Limonen (Citren), dem etwas Citral: $C^{10}H^{16}O$, beigemengt ist. Nach Umney und Swinton ist in dem Citronenöl von Messina und Palermo etwas Geraniolacetat: $C^{10}H^{17}.OC^{2}H^{3}O$, in dem Citronenöl von Palermo ausserdem noch etwas Linaloolacetat: $C^{10}H^{17}.OC^{2}H^{3}O$ (s. S. 1176), enthalten.

Bei längerer Aufbewahrung scheidet sich aus dem Citronenöl ein Stearopten als amorphe Masse, bisweilen auch in Form von farblosen, säulenförmigen Krystallen ab. Letztere Verbindung (**Citropten, Citronencampher, Citronenölcampher**), welche auch bei der directen Destillation des Citronenöls zurückbleibt, lässt sich durch Umkrystallisiren aus Alkohol in weissen, farblosen, geruchlosen, bei 144° C. schmelzenden Krystallen der Formel $C^{10}H^{10}O^4$ erhalten. In den Mutterlaugen verbleibt hierbei ein zweiter, citronenartig riechender, sauerstoffhaltiger Körper, welcher gegen 50° C. schmilzt (Crismer).

Schwefelsäure, Salpetersäure, Chromsäure, Chlor und Jod wirken auf Citronenöl in ähnlicher Weise und unter Bildung derselben Zersetzungsproducte ein, wie auf das Terpentinöl. Brom bildet unter den auf S. 1184 angegebenen Bedingungen das bei 104 bis 105° C. schmelzende Limonentetrabromid: $C^{10}H^{16}Br^4$. Gegen Halogenwasserstoff verhält sich das Citronenöl im Wesentlichen wie das Limonen (s. S. 1171).

Anwendung. Das Citronenöl findet zu Parfümeriezwecken, sowie zum Aromatisiren von Speisen, Zucker, Backwaaren, Liqueuren etc. Verwendung.

Prüfung. Für die Beurtheilung der Reinheit und des Werthes des Citronenöls ist ausser dem Aeusseren (vollkommene Klarheit, blassgelbe Farbe), dem specif. Gewicht 0,858 bei 15° C. und den Löslichkeitsverhältnissen, besonders der Geruch und der Geschmack von Wichtigkeit. Das Citronenöl wird besonders mit destillirtem Citronenöl, Apfelsinenöl, auch wohl mit Terpentinöl verfälscht. Eine derartige Verfälschung ist meist nur durch Vergleich des Geruchs und Geschmacks (s. S. 1165) mit dem eines notorisch echten, gleichaltrigen Citronenöls derselben Provenienz zu ermitteln. Messina-, Palermo- und Nizza-Citronenöl zeigen kleine Verschiedenheiten. Ein mit Terpentinöl versetztes Citronenöl zeigt ein etwas höheres specifisches Gewicht und unter Umständen auch ein von dem echten Oel verschiedenes Verhalten gegen den polarisirten Lichtstrahl. Ein Vergleich mit notorisch echtem Citronenöl dürfte auch bezüglich des Rotationsvermögens den sichersten Anhalt bieten; bei 20° C. nicht unter + 60° im 100 mm-Rohr. Bei der Destillation von echtem, terpentinölfreiem Citronenöl gehen, da dasselbe das bei 155° C. siedende Pinen nicht enthält (Schimmel u. Comp.), unter 170° C. nur sehr geringe Mengen über. Destillirt man von 25 ccm Citronenöl die Hälfte ab, so soll das Drehungsvermögen des Destillates grösser sein als das des ursprünglichen Oeles und als das des Destillationsrückstandes. Bei Terpentinölgehalt wird das Destillat ein schwächeres Drehungsvermögen besitzen (Soldaini, Berté).

Beim Zusammenbringen mit gepulvertem Jod fulminirt echtes gepresstes Citronenöl mit Lebhaftigkeit, während das destillirte Citronenöl bei gewöhnlicher Temperatur kaum eine Reaction zeigt. Concentrirte Schwefelsäure färbt das gepresste Citronenöl sofort rothbraun, wogegen das destillirte Oel unter den gleichen Bedingungen in weit geringerem Maasse eine Färbung erleidet.

Limetteöl. a) Westindisches. Das aus den frischen Fruchtschalen von *Citris medica var. acida*, entsprechend dem Citronenöl, in Westindien (Montserrat) dargestellte ätherische Oel besitzt bei 15° C. ein specifisches Gewicht von 0,882. Von dem echten Citronenöl unterscheidet es sich ferner durch den Geruch und sein schwächeres Drehungsvermögen nach rechts: + 35 bis 40° im 100 mm-Rohr. Der wichtigste Bestandtheil desselben ist das Citral: $C^{10}H^{16}O$.

b) Italienisches. Das aus den frischen Früchten von *Citrus Limetta*

Risso durch Pressung dargestellte Oel ist von bräunlich-gelber Farbe und bergamottartigem Geruch. Das specifische Gewicht beträgt bei 15° C. 0,872. Bei 15° C. lenkt es im 100 mm-Rohr den polarisirten Lichtstrahl um 58° nach rechts ab. Es besteht zu zwei Drittel aus Terpenen, welche unter 186° C. sieden. Durch wiederholte fractionirte Destillation lässt sich aus diesem Antheil das bei 175° C. siedende Rechts-Limonen: $C^{10}H^{16}$, isoliren. Der über 186° C. siedende Theil des Oels, welcher Links-Linalool: $C^{10}H^{17}.OH$, Links-Linaloolacetat: $C^{10}H^{17}.OC^2H^3O$ (s. Bergamottöl), enthält (Gildemeister), verbleibt in der Retorte als ein harziger Syrup, aus dem sich nach langer Zeit hellgelbe, bei 147,5° C. schmelzende Nadeln von Limettin: $C^{11}H^{10}O^4$, ausscheiden (Tilden).

Das durch Destillation gewonnene Limetteöl besitzt nur ein specifisches Gewicht von 0,867 bis 0,868 bei 15° C.

Citronenblätteröl. Das aus den Blättern von *Citrus Limonum* dargestellte ätherische Oel enthält ein bei 166 bis 168° C. siedendes Terpen: $C^{10}H^{16}$. Es besitzt ein specifisches Gewicht von 0,8549 bei 19,5° C.

Bergamottöl.

Oleum Bergamottae.

Das als Bergamottöl bezeichnete ätherische Oel ist in der Fruchtschale von *Citrus Bergamia Risso*, einer Varietät von *Citrus vulgaris*, enthalten. Es wird daraus in Reggio und in der Umgegend von Palermo durch Auspressen der Schalen oder durch mechanisches Zerreissen der an der Oberfläche derselben befindlichen Oeldrüsen gewonnen. Vergl. Citronenöl. 100 Früchte geben 70 bis 90 g Oel.

Das Bergamottöl ist ein dünnflüssiges, durch einen geringen Gehalt an Chlorophyll grünlich-gelb bis grün gefärbtes Oel von sehr angenehmem Geruch und bitterlich-aromatischem Geschmack. Sein specifisches Gewicht schwankt bei 15° C. zwischen 0,883 und 0,886. Im frisch bereiteten Zustande besitzt es neutrale Reaction; nach längerer Aufbewahrung reagirt es jedoch in Folge eines geringen Gehaltes an Essigsäure schwach sauer. Der polarisirte Lichtstrahl wird durch das Bergamottöl nach rechts abgelenkt: bei 20° C. + 9 bis 20° im 100 mm-Rohr. In Alkohol löst es sich reichlicher als die grosse Mehrzahl der ätherischen Oele der Aurantiaceen. Sowohl mit absolutem Alkohol, als auch mit Alkohol von 90 bis 91 Proc. mischt es sich in jedem Mengenverhältniss. In Wasser ist es nur wenig löslich.

Das Bergamottöl besteht im Wesentlichen aus einem Gemenge von 40 Proc. Rechts-Limonen: $C^{10}H^{16}$, 10 Proc. Dipenten: $C^{10}H^{16}$, 40 Proc. Links-Linaloolacetat: $C^{10}H^{17}.OC^2H^3O$, mit etwas Links-Linalool: $C^{10}H^{18}O$, und Bergapten: $C^{12}H^8O^4$ (Wallach, Semmler, Tiemann, Bertram, Walbaum u. A.).

Da das leicht zersetzbare Linaloolacetat den Hauptträger des Wohlgeruchs des Bergamottöls bildet, so erleidet auch letzteres bei der directen Destillation und bei der Destillation mit Wasserdämpfen eine Veränderung.

Bei längerer Aufbewahrung scheidet sich aus dem Bergamottöl ein schmierig-gelblicher Absatz aus, aus welchem durch Waschen mit Petroleumäther und Umkrystallisiren des hierbei verbleibenden Rückstandes aus Alkohol von 90 Proc. farblose, sublimirbare, seidenglänzende, geruch- und geschmacklose Krystalle von Bergamottölstearopten (Bergapten, Bergamottcampher) erhalten werden können. Die Zusammensetzung dieser bei 188° C. schmelzenden Krystalle entspricht der Formel $C^{12}H^8O^4$.

Das Bergapten, welches in einer Menge von etwa 5 Proc. im Bergamottöl vorkommt, ist das Lacton der im freien Zustande nicht bekannten einbasischen und zweiatomigen Bergaptensäure: $C^{12}H^{10}O^5$. Das Bergapten scheint ein Derivat eines vom Phloroglucin sich ableitenden Dioxycumarins zu sein. Beim Schmelzen mit Kalihydrat geht es in Phloroglucin über (Pomeranz).

Anwendung. Das Bergamottöl findet nur sehr selten eine arzneiliche Anwendung, um so ausgedehnter ist jedoch sein Gebrauch zu cosmetischen Zwecken.

Prüfung. Das Bergamottöl wird nicht selten mit Citronenöl, Pomeranzenschalen- und Apfelsinenschalenöl, sowie den Oelen anderer Aurantiaceenfrüchte, auch wohl mit Terpentinöl verfälscht. Derartige Zusätze vermindern bei einigermaassen beträchtlicher Menge den Wohlgeruch, vermindern die Löslichkeit in Alkohol, ändern das specifische Gewicht: nicht unter 0,882 bei 15° C.; und auch das Drehungsvermögen: nicht über + 20° im 100 mm-Rohr.

Das zu prüfende Oel sei klar, dünnflüssig, von neutraler Reaction und von gelblich-grüner oder grüner Farbe. Zehn Tropfen desselben mit einem Tropfen Alkohol von 90 Proc. versetzt, liefern eine vollkommen klare Mischung; dieselbe werde auch nicht getrübt durch weiteren tropfenweisen Alkoholzusatz. An Alkohol von 80 Proc. erfordert bei 20° C. 1 Vol. Bergamottöl $1^1/_2$ bis 2 Vol. zur Lösung.

Ueber die Prüfung des Geruches siehe unter Citronenöl; über die Prüfung im Allgemeinen s. S. 1163 u. f., über den Nachweis des Kupfers siehe unter *Oleum Cajeputi*.

Da gutes Bergamottöl circa 40 Proc. Linaloolacetat enthält, so lässt sich zur Beurtheilung desselben auch die Verseifungszahl (vergl. S. 635) verwerthen. Letztere betrage nicht weniger als 108, entsprechend einem Gehalt von 37,8 Proc. $C^{10}H^{17}.OC^2H^3O$. Man wende zu dieser Bestimmung etwa 2 g Bergamottöl an.

Pomeranzenschalenöl.

Oleum Aurantii amari, Oleum corticis Aurantii.

Das Pomeranzenschalenöl wird ähnlich wie das Citronen- und das Bergamottöl durch Auspressen der Fruchtschalen des bitterfrüchtigen Pomeranzenbaums, *Citrus vulgaris* oder *C. Bigaradia*, in einer Menge von 2 bis 3 Proc. gewonnen. Am geschätztesten ist das in Frankreich unter dem Namen „*Essence de Bigarade*“ gewonnene Oel. Von geringerem Werth ist das aus den frischen oder getrockneten Pomeranzenschalen durch Destillation mit Wasserdämpfen dargestellte ätherische Oel.

Das Pomeranzenschalenöl bildet ein gelblich-grünliches, dünnflüssiges, stark rechtsdrehendes Liquidum von angenehmem Geruch und bitterem Geschmack. Sein specifisches Gewicht beträgt bei 15° C. 0,848 bis 0,852. Es löst sich in etwa 10 Thln. Alkohol von 90 Proc. Das Pomeranzenschalenöl besteht im Wesentlichen aus dem bei 175 bis 178° C. siedenden Rechts-Limonen: $C^{10}H^{16}$ (Hesperiden). Auch kleine Mengen von Citral: $C^{10}H^{16}O$, sind in dem Pomeranzenschalenöl enthalten (Wallach, Semmler).

Das Pomeranzenschalenöl dient besonders zur Herstellung von Liqueuren und als Zusatz zu Parfümerien. Der Werth desselben wird im Wesentlichen nach dem Geruch und dem Geschmack bemessen. Im 100 mm-Rohr lenke es bei 20° C. den polarisirten Lichtstrahl mindesten um + 95° ab.

Apfelsinenschalenöl, *Oleum Aurantiorum dulcium, Oleum Portugal*, wird entsprechend dem Pomeranzenschalenöl aus den Schalen der Apfelsinen,

der Früchte von *Citrus Aurantium*, dargestellt. Es ist ein blassgelbes, dünnflüssiges, stark rechtsdrehendes Liquidum von apfelsinenartigem Geruch und brennendem, nicht bitterem Geschmack. Sein specifisches Gewicht beträgt bei 15° C. 0,848 bis 0,852. Es löst sich in etwa 10 Thln. Alkohol von 90 Proc. Das Apfelsinenöl besteht ebenfalls im Wesentlichen aus dem bei 175 bis 178° C. siedenden Rechts-Limonen: $C^{10}H^{16}$ (Hesperiden), geringen Mengen von Citral: $C^{10}H^{16}O$, und harzartigen Substanzen (Wallach, Semmler). Nach Flatau und Labbé enthält das Apfelsinenschalenöl auch etwas Citronellal: $C^{10}H^{18}O$. Es dient zu den gleichen Zwecken wie das Pomeranzenöl. Im 100 mm-Rohr lenke es bei 20° C. den polarisirten Lichtstrahl mindestens um + 95° ab.

Mandarinenöl, *Oleum Mandarinae*, aus den frischen Fruchtschalen der Früchte von *Citrus Bigaradia sinensis* oder *C. madurensis*, entsprechend dem Citronenöl dargestellt, ähnelt dem Apfelsinenschalenöl und Citronenöl, zeigt jedoch eine schwach bläuliche Fluorescenz, namentlich in alkoholischer Lösung. Es setzt sich im Wesentlichen aus Rechts-Limonen: $C^{10}H^{16}$, und wenig Citral: $C^{10}H^{16}O$, zusammen. Sein specifisches Gewicht beträgt bei 15° C. 0,850 bis 0,860; im 100 mm-Rohr lenkt es bei 20° C. den polarisirten Lichtsrahl um + 65 bis + 75° ab (Schimmel u. Comp.).

Pomeranzenblüthenöl.

Orangenblüthenöl, Neroliöl, *Oleum florum Aurantii, Oleum Neroli.*

Die frischen Blüthen von *Citrus vulgaris* liefern bei der Destillation mit Wasserdämpfen 0,1 Proc. eines überaus wohlriechenden Oeles — *Oleum Neroli genuinum, Neroli pétales* —. Die Blüthen von *Citrus Aurantium* oder *C. Bigaradia* und verwandten Arten liefern ein sehr ähnliches Oel — *Neroli Bigarade* —. Wegen seines hohen Preises kommt das Neroliöl häufig vermischt mit der sogenannten *Essence de petit grain* (siehe unten), auch wohl mit Bergamottöl, Pomeranzenschalenöl etc. im Handel vor. Die Darstellung des Neroliöls geschieht besonders in Grasse, Cannes und Nizza. Das frisch bereitete Neroliöl ist ein farbloses, bei der Aufbewahrung gelb, röthlichgelb oder bräunlich werdendes, dünnflüssiges, schwach rechtsdrehendes Liquidum (nach Charabot und Pillet $[\alpha]_D = +1{,}42$ bis $4{,}06°$) von sehr angenehmem Orangenblüthengeruch und gewürzhaftem, etwas bitterem Geschmack. Sein specifisches Gewicht beträgt bei 15° C. 0,870 bis 0,880. Es löst sich in 1 bis 2 Thln. Alkohol von 90 Proc.; ein weiterer Alkoholzusatz verursacht, in Folge einer Ausscheidung von Stearopten, eine Trübung. Unterschichtet man das echte Neroliöl mit gleichviel Weingeist und neigt das Glas langsam hin und her, so zeigt es schön violette Fluorescenz. Letztere wird durch eine kleine Menge Anthranilsäure-Methyläther: $C^6H^4(NH^2)—CO.OCH^3$, bedingt (Walbaum, Erdmann). Dieser Aether schmilzt bei 25° C. und hat ein specif. Gewicht von 1,168. In starker Verdünnung zeigt er den Geruch der Orangenblüthen. Beim Schütteln mit concentrirter Natriumbisulfitlösung zeigt das Neroliöl eine Rothfärbung. Das Neroliöl besteht im Wesentlichen aus einem Gemisch von 20 Proc. Limonen: $C^{10}H^{16}$, 30 Proc. Links-Linalool: $C^{10}H^{18}O$, 7 bis 18 Proc. Links-Linaloolacetat: $C^{10}H^{17}.OC^2H^3O$ (s. S. 1176) und 3 Proc. Geraniol: $C^{10}H^{18}O$ (Tiemann, Semmler), ausserdem enthält es noch etwa 1 Proc. eines geruchlosen, farblosen, in Alkohol schwer löslichen, bei 55° C. schmelzenden Stearoptens — Neroli-campher, *Aurade* —, welches nach der Formel (C^nH^{2n}) zusammengesetzt zu sein scheint (Boullay, Flückiger, Ilanbury).

Das Neroliöl dient besonders zur Herstellung von Parfüms. Der Werth desselben wird nach dem Geruch bemessen. Es löse sich in 1 bis 2 Thln. Alkohol von 90 Proc. Da der Estergehalt des echten Neroliöls 18 Proc. nicht übersteigt, so ist die Bestimmung der Verseifungszahl (s. S. 635) für Beurtheilung der Reinheit von Werth. Letztere übersteige 52 nicht. Dieselbe beträgt für Bergamottöl 108, für Petitgrainöl 200.

Das bei der Darstellung des Neroliöls als Nebenproduct resultirende Orangenblüthenwasser, *Aqua florum Aurantii*, bildet ebenfalls Handelsartikel. Dasselbe dient meist zu cosmetischen, seltener zu arzneilichen Zwecken. Es besitze den charakteristischen angenehmen Orangenblüthengeruch, zeige schwach bitterlichen Geschmack, sei nicht schleimig, zeige neutrale oder doch nur sehr schwach saure Reaction und sei frei von Metallen. Auf Zusatz von Salpetersäure nimmt das echte Orangenblüthenwasser eine rothe Färbung an.

Als Nerolin wird von Schimmel u. Comp. β-Naphtoläthyläther: $C^{10}H^7.OC^2H^5$, in den Handel gebracht, welcher das Neroliöl in der Parfümerie ersetzen soll. Weisse, schuppenförmige Krystalle von dem Geruch der Orangeblüthen, welche sich leicht in Alkohol, fetten und ätherischen Oelen auflösen.

Petitgrainöl, *Essence de petit grain*, wird durch Destillation der Blätter und unreifen Früchte von *Citrus vulgaris* und *C. Bigaradia* mit Wasserdämpfen gewonnen. Es ist ein dem Bergamottöl ähnliches Oel von 0,887 bis 0,890 specif. Gewicht bei 15° C. Dasselbe ist schwach rechts-, bisweilen auch schwach linksdrehend. Es enthält etwa 70 Proc. Linaloolacetat: $C^{10}H^{17}.OC^2H^3O$, gemischt mit Limonen: $C^{10}H^{16}$, Sesquiterpenen: $C^{15}H^{24}$, und sauerstoffhaltigen Verbindungen (Tiemann, Semmler). Nach Passy u. A. enthält das Petitgrainöl auch Geraniol: $C^{10}H^{17}.OH$, und Geraniolacetat: $C^{10}H^{17}.OC^2H^3O$.

Rosmarinöl.

Oleum Rosmarini, Oleum Rorismarini, Oleum Anthos.

Das Rosmarinöl wird in den südlichen Theilen Europas durch Destillation der frischen Blätter und Blüthen von *Rosmarinus officinalis* dargestellt. Die Ausbeute daran beträgt etwa 1,4 Proc. Es bildet ein farbloses oder grünlich-gelbes, dünnflüssiges Liquidum von durchdringendem, campherartigem Geruch und gewürzhaftem, bitterem Geschmack. Das französische Rosmarinöl besitzt einen feineren Geruch als das dalmatinische. Im frisch bereiteten Zustande reagirt es neutral, wogegen älteres Oel gewöhnlich schwach saure Reaction besitzt. Sein specifisches Gewicht schwankt bei 15° C. zwischen 0,900 und 0,910. Der polarisirte Lichtstrahl wird von dem Rosmarinöl meist schwach nach rechts abgelenkt. Mit Alkohol von 90 Proc. mischt es sich in jedem Verhältniss. Auch mit einem gleichen Volum Schwefelkohlenstoff liefert es eine klare Lösung; ein weiterer Zusatz verursacht eine Trübung. Den leicht flüchtigen Antheil des Rosmarinöls bildet nach Gildemeister und Stephan ein Gemisch aus + und — Pinen: $C^{10}H^{16}$ (Siedep. 156 bis 158° C.), sowie Camphen: $C^{10}H^{16}$ (Siedep. 160 bis 162° C.). Die zwischen 176 und 182° C. siedenden Fractionen des Rosmarinöls bestehen nach E. Weber im Wesentlichen aus Cineol: $C^{10}H^{18}O$ (siehe dort). Aus dem zwischen 190 und 220° C. übergehenden, rechtsdrehenden Antheile des Oeles scheidet sich in der Kälte ein Stearopten, Rosmarincampher, ab, welches aus einem Gemenge von Laurineencampher: $C^{10}H^{16}O$, und Borneocampher: $C^{10}H^{18}O$, besteht (Lallemand, Montgolfier, Bruy-

lants u. A.). Besonders reich an Stearopten ist das spanische Rosmarinöl, welches schon bei starker Abkühlung dasselbe zum Theil ausscheidet. Jod löst sich in dem Rosmarinöl ohne Verpuffung; erst bei reichlichem Jodzusatz findet eine sehr schwache Entwickelung von Dämpfen statt.

Das Rosmarinöl findet als äusserliches Arzneimittel, als Denaturirungsmittel, sowie zu cosmetischen Zwecken Verwendung.

Prüfung. Die Reinheit des Rosmarinöls ergiebt sich durch den Geruch, das specifische Gewicht, sowie durch das Verhalten gegen Alkohol von 90 Proc., gegen Schwefelkohlenstoff und gegen Jod (s. oben). Es löse sich in 12 Thln. Alkohol von 80 Vol.-Proc. klar auf.

Lavendelöl.

Oleum Lavandulae.

Das theuerste Lavendelöl wird in England durch Destillation der cultivirten frischen Blüthen von *Lavandula vera* mit Wasserdämpfen gewonnen. Ein billigeres, von vielen Seiten wegen seines hohen Gehaltes an Linaloolacetat jedoch höher geschätztes Oel wird in viel grösserem Umfange in Frankreich und Piemont aus dem gleichen, meist aber wildwachsenden Material bereitet. Noch geringere Sorten werden durch Destillation der blühenden Zweigspitzen oder der gesammten Pflanze erhalten. Die Ausbeute an Lavendelöl beträgt aus den getrockneten Blüthen 1,5 bis 2 Proc., aus deutschen Blüthen 2,9 Proc. Das Lavendelöl bildet ein farbloses oder schwach gelbliches, linksdrehendes Liquidum von angenehmem, eigenartigem Geruch und brennend gewürzhaftem, bitterlichem Geschmack. Gewöhnlich besitzt es in Folge eines geringen Gehaltes an Essigsäure schwach saure Reaction. Letztere Säure tritt, wie es scheint, neben Propionsäure, Buttersäure und Valeriansäure, auch bei der Destillation der Lavendelblüthen auf, vermuthlich in Folge einer Zersetzung zusammengesetzter, in dem Lavendelöl enthaltener Aether. Das specifische Gewicht desselben beträgt 0,885 bis 0,895. Mit Alkohol von 90 Proc. ist es in jedem Mengenverhältniss mischbar.

Die Zusammensetzung des Lavendelöls ist je nach dem Ursprung und der Pflanzenspecies eine verschiedene. Das französische Lavendelöl enthält nach Bertram und Walbaum neben Limonen: $C^{10}H^{16}$, und Sesquiterpen: $C^{15}H^{24}$, 30 bis 40 Proc. Linaloolacetat: $C^{10}H^{17}.OC^2H^3O$ (siehe S. 1176), Linaloolbutyrat: $C^{10}H^{17}.OC^4H^7O$, Linalool: $C^{10}H^{18}O$ (siehe S. 1176), sowie geringe Mengen von Cineol: $C^{10}H^{18}O$ (siehe dort) und Geraniol: $C^{10}H^{18}O$ (siehe dort). Das englische Lavendelöl enthält nur 5 bis 10 Proc. Linaloolacetat: $C^{10}H^{17}.OC^2H^3O$, neben beträchtlichen Mengen von Cineol: $C^{10}H^{18}O$ (Tiemann, Semmler, Schimmel u. Comp.). Letztere Verbindung ist auch in dem ätherischen Oel der Blüthen von *Lavandula dentata* (specif. Gewicht 0,942) und von *L. Stöchas* (specif. Gewicht 0,926) enthalten. In dem spanischen Lavendelöl (specif. Gewicht 0,916 bei 15° C.) sollen reichliche Mengen eines Gemisches aus Borneol: $C^{10}H^{18}O$, und eines anscheinend mit dem Laurineencampher identischen Stearoptens: $C^{10}H^{16}O$ (Lavendelcampher), enthalten sein.

Das Lavendelöl dient wegen seines angenehmen Geruches besonders zu cosmetischen Zwecken. Im Verein mit Rosmarinöl dient es auch zur Parfümirung des denaturirten Spiritus.

Prüfung. Zur Verfälschung des Lavendelöls dient besonders das Spiköl und das Terpentinöl. Ersteres giebt sich durch den wenig angenehmen Geruch, letzteres durch die geringere Löslichkeit in Alkohol von 90 Proc.

(vergl. oben) und den Umstand zu erkennen, dass bei der Destillation grössere Mengen zwischen 160 und 170° C. übergehen, was bei echtem französischem Lavendelöl nicht der Fall ist. Ueber die Prüfung im Allgemeinen siehe S. 1163 u. f. Das Lavendelöl löse sich in 3 Thln. Alkohol von 70 Vol.-Proc. klar auf. Der Gehalt an Linaloolāthern betrage wenigstens 30 Proc.; die Verseifungszahl (siehe S. 635) betrage daher nicht weniger als 86.

Das Lavendelöl ist sorgfältig geschützt vor Luft und Licht aufzubewahren, da es anderenfalls leicht an Wohlgeruch verliert.

Spiköl. *Oleum Spicae.* Das in Südfrankreich durch Destillation von *Lavandula spica* gewonnene ätherische Oel hat im Geruch eine gewisse Aehnlichkeit mit den geringen Sorten des Lavendelöls. Es ist ein farbloses oder grünlich-gelbes, schwach rechtsdrehendes, dünnflüssiges Liquidum von durchdringendem, eigenartigem Geruch. Sein specifisches Gewicht beträgt bei 15° C. 0,905 bis 0,920. Mit Alkohol von 90 Proc. ist es in jedem Mengenverhältniss mischbar. In seiner chemischen Zusammensetzung ähnelt es dem Lavendelöl, es enthält jedoch grössere Mengen von niedriger siedenden rechtsdrehenden Terpenen (Pinen, Camphen), sowie 30 bis 40 Proc. Alkohole der Formel $C^{10}H^{18}O$: — Linalool, Borneol, Cineol, Geraniol, Terpineol (?). Zusammengesetzte Aether, z. B. Linaloolacetat, sind nur in geringer Menge in dem Spiköl enthalten (Kane, Lallemand, Bouchardat, Schimmel u. Comp.).

Das Spiköl wird in der Thierarzneikunde, sowie zu technischen Zwecken (z. B. in der Porcellanmalerei) angewendet.

Cubebenöl. *Oleum Cubebarum.* Die Früchte von *Piper Cubebarum* liefern bei der Destillation mit Wasserdämpfen etwa 14 Proc. eines farblosen oder blassgrünlich gefärbten, dickflüssigen Oels. Dasselbe dreht den polarisirten Lichtstrahl nach links. Sein specifisches Gewicht beträgt bei 15° C. je nach dem Alter der zur Darstellung verwendeten Cubeben oder dem Alter des Oeles 0,915 oder 0,929. Es riecht angenehm aromatisch nach Cubeben und hat einen brennenden, gewürzhaften, campherartigen, aber nicht bitteren Geschmack. An Alkohol von 90 Proc. bedarf es 27 Thle. zur Lösung. Das Cubebenöl besteht der Hauptmenge nach aus Kohlenwasserstoffen der Formel $C^{15}H^{24}$.

Das Oel frischer Cubeben lässt sich durch directe Destillation oder auch durch Destillation mit Wasserdämpfen zerlegen in einen unter 210° C. siedenden Antheil (Dipenten: $C^{10}H^{16}$) und einen gegen 280° C. siedenden Theil vom specif. Gewicht 0,937 (Cadinen: $C^{15}H^{24}$) (Wallach). In dem Maasse, wie die Cubeben älter werden, verschwindet jenes niedrig siedende Oel und verwandelt sich in ein specifisch schwereres, entsprechend höher siedendes Product, welches sich dann durch Fractionirung kaum mehr in jene beiden Bestandtheile zerlegen lässt, da der Siedepunkt desselben ganz allmälig von 160 bis 280° C. steigt. Aus älterem Cubebenöl scheiden sich bei starker Abkühlung farblose, durchsichtige, bei 65° C. schmelzende Krystalle von Cubebencampher: $C^{15}H^{24} + H^2O$, ab. Durch Erhitzen auf 200 bis 250° C. im geschlossenen Rohr, sowie durch längere Aufbewahrung über Schwefelsäure wird der Cubebencampher in Wasser und den Kohlenwasserstoff $C^{15}H^{24}$ zerlegt (E. Schmidt u. A.).

Das Cubebenöl findet eine beschränkte arzneiliche Anwendung. Seine Reinheit ergiebt sich durch die Dickflüssigkeit und durch das hohe specifische Gewicht.

Copaivabalsamöl. *Oleum balsami Copaivae.* Die Menge ätherischen Oels, welche im Copaivabalsam enthalten ist, schwankt zwischen 40 und 80 Proc.

Dasselbe wird daraus durch Destillation mit Wasserdämpfen, entsprechend dem rectificirten Terpentinöl (siehe S. 1181), gewonnen. Es bildet ein farbloses oder blassgelbliches, dünnflüssiges, stark linksdrehendes Liquidum von starkem, eigenartigem Geruch und scharfem aromatischem Geschmack. Sein specifisches Gewicht schwankt zwischen 0,90 und 0,91. In reinem Aether und in Schwefelkohlenstoff löst sich das Copaivaöl in jedem Mengenverhältniss. An absolutem Alkohol erfordert es $2^1/_2$ bis 3 Thle., an Alkohol von 90 Proc. 25 Thle. zur vollständigen Lösung.

Das Copaivabalsamöl (sowohl das Oel aus Para-, als auch aus Maracaibobalsam) besteht nach Wallach im Wesentlichen aus dem zwischen 258 und 260° C. siedenden Caryophyllen: $C^{15}H^{24}$ (s. S. 1174). Mit Chlorwasserstoff soll sich nach Levy das Copaivabalsamöl zu einem krystallisirbaren Chlorhydrat: $C^{15}H^{24} + 3\,HCl$, verbinden, welches durch Lösen in Alkohol und Versetzen der Lösung mit Aether in farblose, geruchlose, bei 77° C. schmelzende Prismen verwandelt werden kann. Einigen Copaivaölen scheint jedoch die Fähigkeit abzugehen, ein derartiges krystallisirbares Chlorhydrat zu liefern. Mit Wasser lässt sich das Copaivaöl nicht zu einem Hydrat vereinigen.

Durch Oxydation mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure liefert das ätherische Oel des Para-Copaivabalsams nach Levy und Engländer, neben anderen Producten, unsymmetrische Dimethylbernsteinsäure (s. S. 488).

Das aus dem Gurjunbalsam (s. dort) durch Destillation mit Wasserdämpfen bis zu 70 Proc. gewonnene ätherische Oel hat in seinen physikalischen und chemischen Eigenschaften eine gewisse Aehnlichkeit mit dem Copaivabalsamöl. Sein specifisches Gewicht schwankt bei 15° C. zwischen 0,910 und 0,925. Es besteht im Wesentlichen aus einem stark linksdrehenden, zwischen 250 und 260° C. siedenden Terpen: $C^{15}H^{24}$. Mit Chlorwasserstoff und mit Wasser geht das Oel des Gurjunbalsams keine krystallisirbaren Verbindungen ein.

Das Copaivabalsamöl findet beschränkte arzneiliche Anwendung. Die Reinheit ergiebt sich durch das verhältnissmässig hohe specifische Gewicht und die geringe Löslichkeit in Alkohol von 90 Proc. (siehe oben).

Eucalyptusöl. *Oleum Eucalypti.* Das ätherische Oel von *Eucalyptus globulus, Oleum Eucalypti verum*, wird in Australien aus den Blättern dieses Baumes durch Destillation mit Wasserdämpfen gewonnen (1,6 bis 3 Proc. der trockenen Blätter). Es bildet ein blassgelbliches oder fast farbloses, dünnflüssiges, stark aromatisch, campherartig riechendes, schwach rechtsdrehendes Liquidum, welches sich an der Luft nach und nach bräunt und theilweise verharzt. Das specifische Gewicht desselben beträgt bei 15° C. 0,922. Es löst sich in Alkohol von 90 Proc. in jedem Mengenverhältniss, in Alkohol von 70 Proc. im Verhältniss von 1 : 3. Das Eucalyptusöl besteht zu drei Viertel aus einem bei 170 bis 180° C. siedenden Antheil, der im Wesentlichen Cineol: $C^{10}H^{18}O$ (siehe dort), Eucalyptol, enthält (Jahns). Sonst enthält dasselbe nach Wallach und Gildemeister eine geringe Menge von Rechts-Pinen: $C^{10}H^{16}$, Eucalypten (Siedepunkt gegen 160° C.), von hochsiedenden Terpenen, Spuren eines phenolartigen, durch alkoholische Eisenchloridlösung sich rothfärbenden Phenols, sowie geringe Mengen von Buttersäure-, Valeriansäure- und Capronsäurealdehyd. Das ätherische Oel von *Eucalyptus globulus* verpufft nicht mit Jod, Natrium färbt es, beim Stehen damit, gelblich. Das Eucalyptusöl findet als innerliches und äusserliches Arzneimittel eine beschränkte arzneiliche Anwendung.

Das ätherische Oel von *Eucalyptus amygdalina, Oleum Eucalypti australe*, ist ein stark linksdrehendes Liquidum von 0,860 bis 0,880 specif. Gewicht. Dasselbe enthält nur kleine Mengen von Cineol (Eucalyptol), dagegen grosse

Quantitäten von Terpenen, von 165 bis 180° C. siedend. Unter letzteren findet sich das bei 170° C. siedende Links-Phellandren: $C^{10}H^{16}$ (Wallach, Gildemeister).

Das *Oleum Eucalypti australe* unterscheidet sich von dem *Oleum Eucalypti verum* durch das Drehungsvermögen, das specifische Gewicht und die Löslichkeit in Alkohol (*Oleum Eucalypt. austr.* erfordert 15 Thle. Alkohol von 90 Proc. zur Lösung). Das Oel von *E. amygdalina* verpufft mit Jod und wird durch Natrium roth gefärbt.

Das ätherische Oel der Blätter von *Eucalyptus Baylcyana* (specif. Gewicht 0,940 [1]) enthält etwa 30 Proc. Cineol: $C^{10}H^{18}O$; das von *E. Haemastoma* (specif. Gewicht 0,880 bis 0,890) enthält Cymol: $C^{10}H^{14}$, Menthon: $C^{10}H^{18}O$, Cuminaldehyd: $C^{10}H^{12}O$; das von *E. maculata* (specif. Gewicht 0,90) und von *E. maculata var. citriodora* (specif. Gewicht 0,87 bis 0,905) enthalten 80 bis 90 Proc. Citronellaldehyd: $C^{10}H^{18}O$, und Geraniol: $C^{10}H^{18}O$; das von *E. microcorys* (specif. Gewicht 0,900 bis 0,935) enthält 30 Proc. Cineol: $C^{10}H^{18}O$; das von *E. odorata* (specif. Gewicht 0,900 bis 0,925) und von *E. oleosa* (specif. Gewicht 0,905 bis 0,925) enthalten Cineol: $C^{10}H^{18}O$, und Cuminaldehyd: $C^{10}H^{12}O$; das von *E. rostrata* (specif. Gewicht 0,912 bis 0,924) enthält Valeriansäurealdehyd: $C^5H^{10}O$, und viel Cineol: $C^{10}H^{18}O$; das von *E. Staigeriana* (specif. Gewicht 0,880 bis 0,900) und von *Backhausia citriodora* (specif. Gewicht 0,90) enthalten grosse Mengen von Citral: $C^{10}H^{16}O$; das von *E. pipcrata*, welches einen Geruch nach Pfefferminze bezitzt (specif. Gewicht 0,909), enthält Phellandren: $C^{10}H^{16}$, Cineol: $C^{10}H^{18}O$, und das bei 74 bis 75° C. schmelzende Eudesmol (Baker, Smith).

Muskatblüthenöl.

Macisöl, *Oleum Macidis.*

Das Muskatblüthenöl wird besonders in Ostindien, auf den Molukken und in China durch Destillation der frischen Muskatblüthe, dem Samenmantel der frischen Muskatnüsse (von *Myristica moschata*), mit Wasserdämpfen gewonnen. Die Ausbeute daran beträgt 10 bis 15 Proc. Das aus trockener Muskatblüthe dargestellte ätherische Oel (4 bis 8 Proc.) besitzt einen weniger feinen Geruch, als das aus frischem Material bereitete. Das Muskatblüthenöl ist ein farbloses oder blassgelbes, etwas dickflüssiges, rechtsdrehendes Liquidum von angenehmem, der Muskatblüthe ähnlichem Geruch und brennend gewürzhaftem Geschmack. Sein specifisches Gewicht ist 0,90 bis 0,93 bei 15° C. Es löst sich in 3 Thln. Alkohol von 90 Proc., sowie in einem gleichen Volumen Schwefelkohlenstoff; ein weiterer Zusatz von Schwefelkohlenstoff verursacht eine Trübung. Das Muskatblüthenöl besteht zum Theil aus einem Gemisch von Terpenen der Formel $C^{10}H^{16}$, von denen das bei 156 bis 160° C. siedende Macen aus einem Gemisch von + und — Pinen besteht, und der bei 175 bis 180° C. siedende Antheil identisch mit Dipenten ist (Wallach). Die sauerstoffhaltigen, öligen Bestandtheile des Muskatblüthenöls enthalten 15 Proc. Myristicol: $C^{19}H^{16}O$, und 22 Proc. Myristicin: $C^{12}H^{14}O^3$, sowie geringe Mengen eines Phenols, welches mit Eisenchlorid eine grüne Farbe liefert.

Das Myristicol ist ein öliges, bei 212 bis 218° C. siedendes Liquidum von 0,946 specif. Gewicht. Durch wasserentziehende Agentien wird es in

[1]) Diese und viele andere, die ätherischen Oele betreffenden Angaben sind den vortrefflichen Berichten der Fabrik ätherischer Oele von Schimmel u. Comp. (Gebr. Fritzsche) in Leipzig entnommen.

Cymol: $C^{10}H^{14}$, durch Phosphorpentachlorid in die Verbindung $C^{10}H^{15}Cl$ verwandelt (Gladstone, Wright).

Das Myristicin ist eine weisse, bei 30,5° C. schmelzende, bei 10 mm Druck bei 142 bis 149° C. siedende, muskatblüthenartig riechende Masse. Bei vorsichtiger Oxydation mit Kaliumpermanganat geht das Myristicin in Myristicinaldehyd: $C^9H^8O^4$ (weisse, bei 130° C. schmelzende Nadeln), und in Myristicinsäure: $C^9H^8O^5$, Methyl-Methylengallussäure (gelblichweisse, bei 208 bis 210° C. schmelzende Nadeln), über (Semmler).

Beim längeren Stehen scheidet sich aus dem Macisöl ein Stearopten in Form von weissen Blättchen ab. Die Zusammensetzung desselben (Myristinsäure: $C^{14}H^{28}O^2$, ?) ist nicht sicher festgestellt.

Das Muskatblüthenöl findet beschränkte arzneiliche Anwendung.

Die Reinheit des Muskatblüthenöls ergiebt sich durch das Aeussere, den Geruch, das specifische Gewicht, sowie durch die Löslichkeitsverhältnisse desselben in Alkohol und in Schwefelkohlenstoff (s. oben).

Muskatnussöl.

Oleum Myristicae aethereum, Oleum nucistae aethereum.

Das ätherische Oel der Muskatnuss, welches gewöhnlich durch Destillation der frischen Früchte gewonnen wird (Ausbeute 8 bis 15 Proc.), ist ein farbloses oder blassgelbes, dünnflüssiges, rechtsdrehendes Liquidum von angenehm muskatnussartigem Geruch und brennend aromatischem Geschmack. Sein specifisches Gewicht schwankt zwischen 0,865 und 0,92. Dasselbe unterscheidet sich in qualitativer Beziehung nicht von dem Macisöl; quantitativ unterscheiden sich Muskatnussöl und Macisöl nur dadurch, dass ersteres mehr Terpene enthält, als letzteres. Auch das Muskatnussöl ist in 3 Thln. Alkohol von 90 Proc. löslich. Das bei längerer Aufbewahrung aus dem Muskatnussöl sich abscheidende Stearopten besteht aus Myristinsäure: $C^{14}H^{28}O^2$.

Das Muskatnussöl findet häufig an Stelle des Muskatblüthenöls Verwendung; es werde wie dieses geprüft. Die *Pharmacop. germ. Ed. IV.* identificirt das Muskatnussöl mit dem Macisöl. Das specifische Gewicht desselben soll hiernach 0,890 bis 0,930 betragen. In 3 Thln. Alkohol von 90 Proc. soll es sich lösen.

Dostenöl, Origanumöl. *Oleum Origani vulgaris*, wird durch Destillation der frischen oder getrockneten, blühenden Pflanze (*Origanum vulgare*) mit Wasserdämpfen gewonnen (Ausbeute 0,15 bis 0,4 Proc. des trockenen Krautes). Es ist ein farbloses oder blassgelbliches, dünnflüssiges, linksdrehendes Oel von gewürzhaftem Geruch und bitterlich gewürzhaftem Geschmack. Sein specifisches Gewicht beträgt bei 15° C. 0,872. Es löst sich in einem gleichen Volum Alkohol von 90 Proc. Das Dostenöl besteht im Wesentlichen aus Terpenen der Formel $C^{10}H^{16}$, von denen ein grosser Theil bei 160 bis 162° C. siedet. Ausserdem enthält es sauerstoffhaltige, bis jetzt nicht näher bekannte Bestandtheile und Spuren phenolartiger Körper, die durch Eisenchlorid zum Theil grün (Carvacrol: $C^{10}H^{14}O$), zum Theil violett gefärbt werden (Kane, Jahns).

Als kretisches Dostenöl, *Oleum Origani cretici* (Spanisch Hopfenöl), wird das ätherische Oel verschiedener in Kleinasien, Griechenland, Südfrankreich und Spanien wildwachsender Origanumarten, z. B. *Origanum hirtum*, *O. creticum*, in den Handel gebracht (Ausbeute 3,5 Proc.). Dasselbe bildet ein röthlich-gelbes, neutrales, nicht sehr dünnflüssiges, schwach linksdrehendes Oel von durchdringendem, gewürzhaftem Geruch und scharfem,

brennendem Geschmack. Das specifische Gewicht des Triester Dostenöles beträgt bei 15° C. 0,940 bis 0,980. Es löst sich in Alkohol von 90 Proc. in jedem Mengenverhältniss. Ausser Terpenen: $C^{10}H^{16}$, vom Siedepunkt 172 bis 176° C. und wenig Cymol: $C^{10}H^{14}$, enthält dasselbe grosse Mengen (60 bis 80 Proc.) von Carvacrol: $C^{10}H^{14}O$ (E. Jahns). Das Smyrnaer Dostenöl ist von goldgelber Farbe. Sein specifisches Gewicht beträgt 0,915 bis 0,945. Dasselbe enthält, ausser obigen Bestandtheilen, — Linalool: $C^{10}H^{18}O$ (s. S. 1176), und eine geringe Menge eines mit Eisenchlorid sich violett färbenden Phenols (Gildemeister).

Sowohl das gewöhnliche als auch das kretische Dostenöl finden eine beschränkte Anwendung als äusserliches Arzneimittel. Ihre Reinheit ergiebt sich durch das Aeussere, den Geruch und die leichte Löslichkeit in Alkohol von 90 Proc. (s. oben).

Quendelöl, *Oleum Serpylli* (Feldpoleiöl, Feldthymianöl), wird durch Destillation des frischen oder getrockneten (0,2 bis 0,5 Proc.) blühenden Krautes von *Thymus Serpyllum* mit Wasserdämpfen gewonnen. Es bildet ein farbloses oder gelblich gefärbtes, dünnflüssiges, linksdrehendes Oel von angenehmem Geruch. Sein specifisches Gewicht beträgt bei 15° C. 0,917 (Schimmel). In Alkohol von 90 Proc. löst es sich in jedem Mengenverhältniss. Das Quendelöl besteht im Wesentlichen aus einem Gemisch von Terpenen von verschiedenen Siedepunkten. Der Destillation unterworfen, fängt es gegen 180° C. an zu sieden und steigt alsdann der Siedepunkt langsam bis auf 350°. Bei der Destillation tritt etwas Essigsäure und, wie es scheint, auch etwas Buttersäure auf. Ausser einem durch Eisenchlorid violett gefärbt werdenden Phenol enthält das Quendelöl noch etwa 1 Proc. eines Gemisches von Thymol und Carvacrol (Jahns). Der zwischen 175 und 180° C. siedende Theil des Quendelöls soll nach Febve im Wesentlichen aus Cymol: $C^{10}H^{14}$, bestehen.

Das Quendelöl dient als äusserliches Arzneimittel. Seine Reinheit ergiebt sich durch die äussere Beschaffenheit, den Geruch und die leichte Löslichkeit in Alkohol von 90 Proc. (s. oben).

Majoranöl, *Oleum Majoranae.* Das getrocknete, blühende Majorankraut (von *Origanum Majorana*) liefert bei der Destillation mit Wasserdämpfen etwa 0,8 Proc. eines hellgelben oder grünlichen, dünnflüssigen, rechtsdrehenden ätherischen Oels von eigenartigem Geruch und brennendem, minzartigem Geschmack. Sein specifisches Gewicht beträgt bei 15° C. 0,895 bis 0,910. Es löst sich in 1 Thl. Alkohol von 90 Proc. Das Majoranöl enthält nach Beilstein ein bei 178° C. siedendes Terpen: $C^{10}H^{16}$, welches weder mit Chlorwasserstoff, noch mit Wasser eine krystallisirbare Verbindung eingeht. Der bei 200 bis 220° C. übergehende Antheil entspricht der Formel $C^{15}H^{24}.H^2O$. Bei längerem Stehen in der Kälte scheidet das Majoranöl ein krystallisirbares Stearopten: $C^{14}H^{30}O^5$ (?), ab, welches durch concentrirte Schwefelsäure roth gefärbt wird [1]).

Das Majoranöl findet eine beschränkte Anwendung als innerliches und äusserliches Arzneimittel. Seine Reinheit ergiebt sich durch das Aeussere, den Geruch und die leichte Löslichkeit in Alkohol von 90 Proc. (s. oben).

---

[1]) Nach Bruylants soll das Majoranöl 5 Proc. eines rechtsdrehenden Terpens: $C^{10}H^{16}$, 85 Proc. eines Gemisches aus Borneocampher: $C^{10}H^{18}O$, und Laurineencampher: $C^{10}H^{16}O$, und 10 Proc. Harz enthalten. Die Hauptmenge des Oels soll bei 215 bis 220° C. überdestilliren. Nach W. Biltz enthält das Majoranöl circa 40 Proc. Terpene, besonders Terpinen: $C^{10}H^{16}$, ferner + Terpineol: $C^{10}H^{17}.OH$.

Das Ysopöl, *Oleum Hyssopi*, durch Destillation des blühenden Krautes von *Hyssopus officinalis* erhalten, ist ein grünlichgelbes, dünnflüssiges, linksdrehendes Liquidum von eigenartigem Geruch und brennendem, campherartigem Geschmack. Sein specifisches Gewicht beträgt bei 15° C. 0,930 bis 0,950. Es löst sich in 5 Thln. Alkohol von 90 Proc. Es besteht aus Terpenen der Formel $C^{10}H^{16}$ und einem sauerstoffhaltigen Körper $C^{10}H^{16}O$ (Stenhouse).

Calmusöl, *Oleum Calami*. Aus den getrockneten Wurzelstöcken des Calmus (*Acorus Calamus*) können durch Destillation mit Wasserdämpfen 2 bis $2^1/_2$ Proc. eines ziemlich dickflüssigen, gelb bis braungelb gefärbten, rechtsdrehenden Oels von aromatischem Geruch und brennendem, gewürzhaftem Geschmack gewonnen werden. Sein specifisches Gewicht beträgt bei 15° C. 0,960 bis 0,980. In Alkohol von 90 Proc. löst es sich in jedem Mengenverhältniss. Wird dasselbe der Destillation unterworfen, so steigt der Siedepunkt von 140° C. allmälig auf 280° C. Aus dem zwischen 140 und 170° C. übergehenden Antheile lässt sich nach Kurbatow durch wiederholtes Fractioniren eine beträchtliche Menge eines bei 158 bis 159° C. siedenden Terpens: $C^{10}H^{16}$, isoliren, welches sich mit Chlorwasserstoff zu einem krystallinischen, gegen 65° C. schmelzenden Chlorhydrat verbindet. Die höher siedenden Antheile des Calmusöls entsprechen der Formel $C^{15}H^{24}$. Zwischen 250 und 255° C. geht ein bläulich gefärbtes Oel $(C^{10}H^{16})^n$ über, dessen Färbung jedoch beim Kochen mit Natrium verschwindet. Letzteres ist in Alkohol nur schwer löslich und besitzt nicht die Fähigkeit, sich mit Chlorwasserstoff zu verbinden. Ausser obigen Terpenen enthält das Calmusöl noch wechselnde Mengen sauerstoffhaltiger, nicht näher bekannter Bestandtheile.

Das Calmusöl findet eine beschränkte arzneiliche Anwendung. Seine Reinheit ergiebt sich durch die Farbe, den Geruch, das specifische Gewicht und durch die leichte Löslichkeit in Alkohol (s. oben). Ein Gehalt an Terpentinöl würde das Oel dünnflüssiger machen, das specifische Gewicht herabdrücken und die Löslichkeit in Alkohol von 90 Proc. vermindern.

Wachholderbeeröl.

Oleum baccarum Juniperi.

Die zerkleinerten, reifen Wachholderbeeren (von *Juniperus communis*) liefern bei der Destillation mit Wasserdämpfen 0,6 bis 1 Proc. eines dünnflüssigen, farblosen Oels von eigenartigem Geruch und von bitterlich balsamischem Geschmack. Deutsche Wachholderbeeren liefern 0,5 bis 0,7, italienische 1,1 bis 1,2, ungarische 1,0 bis 1,1 Proc. Oel. Das Wachholderbeeröl dreht den polarisirten Lichtstrahl schwach nach links. Sein specifisches Gewicht beträgt bei 15° C. 0,867 bis 0,875; zweifach rectificirt 0,858 bei 15° C. (Schimmel). Es löst sich in 9 Thln. Alkohol von 90 Proc. Unter dem Einfluss von Luft und Licht verharzt es mit auffallender Schnelligkeit; es wird in Folge dessen dickflüssiger und leichter löslich in Alkohol. Das Wachholderbeeröl besteht im Wesentlichen aus einem Gemisch von Terpenen verschiedenen Siedepunkts. In dem aus unreifen Beeren dargestellten Oel herrscht ein bei 155 bis 162° C. siedendes, mit dem Pinen identisches Terpen: $C^{10}H^{16}$, vor, während in dem Oel der reifen Beeren ein Terpen vom Siedepunkt 205° C. und Cadinen: $C^{15}H^{24}$, überwiegt. Aus Wachholderbeeröl, welches lange Zeit aufbewahrt ist, scheidet sich bisweilen ein Stearopten in tafelförmigen Krystallen aus. Schimmel u. Comp. beobachteten nadelförmige, bei 165 bis 166° schmelzende Krystalle: Wachholderbeercampher. Chlorwasserstoff wird von dem Wachholderbeeröl reichlich absorbirt, ohne dass es jedoch ein krystallisirbares Chlorhydrat liefert.

Das Wachholderbeeröl findet beschränkte arzneiliche Anwendung. Es dient ferner zur Darstellung des *Gin* oder *Genièvre*, eines wachholderbeeröl-haltigen Branntweins.

Die Reinheit des Wachholderbeeröls bekundet sich durch das Aeussere, den Geruch, den Geschmack (vergl. die allgemeinen Prüfungsmethoden der ätherischen Oele, S. 1163 u. f.) und durch das schwache Drehungsvermögen. Ein Zusatz von Terpentinöl würde letzteres mehr oder minder stark modificiren. In Schwefelkohlenstoff sei es in jedem Verhältniss klar löslich.

Mischt man nach G. Thoms einen Tropfen reinen Wachholderbeeröls mit 5 ccm Weingeist und einem Tropfen officineller Jodtinctur, so soll die Jodfärbung nach wenigen Secunden verschwinden. Bei Gegenwart von Wachholderholzöl oder Terpentinöl soll die Jodfärbung nicht verschwinden. Das Alter des Oels scheint jedoch nicht ohne Einfluss auf diese Reaction zu sein.

Wachholderholzöl, *Oleum ligni Juniperi*, wird durch Destillation des Holzes und der Zweige des Wachholderstrauches mit Wasserdämpfen gewonnen. Es ist ein wasserhelles, dünnflüssiges, dem Terpentinöl sehr ähnliches Liquidum von wachholderbeerartigem Geruch. Sein specifisches Gewicht beträgt bei 15° C. 0,870. Häufig besteht es nur aus Terpentinöl, welches über die Zweige oder Nadeln des Wachholderstrauches rectificirt wurde. Das Wachholderholzöl dient als äusserliches Volksarzneimittel.

Das Oel der Nadeln von *Sequoia gigantea* enthält ein bei 155° C. siedendes Terpen: $C^{10}H^{16}$, Sequojen: $C^{13}H^{10}$, Schmelzp. 105° C. und ein Oel $C^{20}H^{18}O^3$ (G. Lunge). Das Oel der Blätter und der jungen Zweige der Cypresse, *Cupressus sempervirens* (Ausbeute 0,6 Proc.), zeigt ein specifisches Gewicht von 0,887 bei 15° C. Dasselbe enthält hauptsächlich + Pinen: $C^{10}H^{16}$, neben wenig nadelförmigem Cypressencampher (Schimmel u. Comp.).

Sadebaumöl. Sevenbaumöl, *Oleum sabinae*. Das Sadebaumöl wird durch Destillation der Zweigspitzen von *Juniperus Sabina* mit Wasserdämpfen gewonnen (Ausbeute 3 bis 4 Proc.). Es bildet ein farbloses oder gelbliches, dünnflüssiges, stark rechtsdrehendes (+ 40 bis + 50° im 100 mm-Rohr) Liquidum von durchdringend widerlichem Geruch und brennend bitterem Geschmack. Sein specifisches Gewicht beträgt bei 17,5° 0,910 bis 0,930. Es löst sich in 1 bis 2 Thln. Alkohol von 90 Proc. Das Sadebaumöl enthält ein zwischen 155 und 160° C. siedendes Terpen der Formel $C^{10}H^{16}$, Rechts-Pinen, sowie Cadinen: $C^{15}H^{24}$. In den über 200° C. siedenden Antheilen finden sich 10 Proc. Sabinol: $C^{10}H^{16}O$, und 40 bis 44 Proc. Sabinolacetat: $C^{10}H^{15}.OC^2H^3O$ (Schimmel u. Comp.).

Das Sabinol: $C^{10}H^{15}.OH$, ist ein nach Thujon riechendes, bei 208 bis 209° C. siedendes Liquidum, welches bei der Oxydation mit $KMnO^4$ die zweibasische, bei 140° C. schmelzende Tannacetogendicarbonsäure: $C^9H^{14}O^4$, liefert (E. Fromm).

Das Sadebaumöl findet eine beschränkte arzneiliche Anwendung.

Pfefferöl, *Oleum Piperis*, durch Destillation des zerkleinerten schwarzen und weissen Pfeffers, der Früchte von *Piper nigrum*, gewonnen (Ausbeute 1 bis 2,2 Proc.), ist ein gelbliches, dünnflüssiges Liquidum von scharfem, pfefferartigem Geruch und Geschmack. Sein specifisches Gewicht beträgt bei 15° C. 0,880 bis 0,90. Die Angaben über die Bestandtheile des Pfefferöles sind wenig übereinstimmend. Es besteht fast vollständig aus einem bei 167,5° C. siedenden Terpen (Soubeiran und Capitaine). Eberhardt konnte das Pfefferöl durch Destillation in verschiedene Terpene zerlegen. 1 Thl. von 160 bis 170°, 2 Thle. von 170 bis 176°, $^1/_2$ Thl. von 176 bis 180°, $^1/_2$ Thl. von 180 bis 190°, $1^1/_4$ Thl. von 190 bis 250° und $^1/_2$ Thl. von 250 bis 310° C. siedend. Ueber 310° C. verblieb ein brauner, zäher Rückstand.

Das unter 176° C. siedende Terpen lieferte Terpinhydrat: $C^{10}H^{16} + 3H^2O$, das bei 176 bis 180° C. siedende Terpen (Dipenten) gab ein bei 123° C. schmelzendes Tetrabromid: $C^{10}H^{16}.Br^4$. Nach neueren Untersuchungen von Schimmel u. Comp. enthält das Pfefferöl — Phellandren: $C^{10}H^{16}$, und Cadinen: $C^{15}H^{24}$, sowie nach Johnstone Spuren von Piperidin: $C^5H^{11}N$.

Das ätherische Oel des langen Pfeffers, *Piper longum*, hat ein specifisches Gewicht von 0,861 bei 15° C. und siedet zwischen 250 und 300° C. Das Oel des japanischen Pfeffers, *Xanthoxylum piperatum*, enthält Citral: $C^{10}H^{16}O$. Specifisches Gewicht 0,973 bei 15° C.; Siedepunkt 160 bis 225° C. (Schimmel u. Comp.).

Malabar-Cardamomenöl, *Oleum seminis Cardamomi*, wird durch Destillation der Samen von *Elettaria Cardamomum* gewonnen (Ausbeute 4 bis 5 Proc.). Es ist ein blass-grünlich gefärbtes, dünnflüssiges Liquidum von gewürzhaftem, campherartigem Geruch und Geschmack. Sein specifisches Gewicht beträgt bei 15° C. 0,933 bis 0,943. Es löst sich in 10 Thln. Alkohol von 90 Proc. noch nicht ganz klar. Dasselbe ist rechtsdrehend; es enthält Cineol: $C^{10}H^{18}O$, und grosse Mengen von + Terpineolacetat: $C^{10}H^{17}.OC^2H^3O$ (Schimmel u. Comp.).

Ceylon-Cardamomenöl, wird aus den langen Cardamomen, den Früchten von *Elettaria Cardamomum var. B.*, in einer Menge von 4 bis 6 Proc. gewonnen. Hellgelbes, rechtsdrehendes Liquidum von 0,895 bis 0,905 specif. Gewicht, im Geruch und Geschmack dem Malabaröl ähnlich. Das Ceylon-Cardamomenöl fängt bei 164° C. an zu sieden, die Hauptmenge desselben geht zwischen 170 und 220° C. über. Es enthält ein Terpen, dessen Siedepunkt dem des Limonens oder des Dipentens nahe liegt (170 bis 178° und 178 bis 182° C.), welches mit Chlorwasserstoff ein bei 52° C. schmelzendes Dihydrochlorat: $C^{10}H^{16}.2HCl$, liefert. Ferner enthält das Cardamomenöl Terpinen: $C^{10}H^{16}$, vom Siedepunkt 179 bis 182° C., sowie einen sauerstoffhaltigen, zwischen 205 und 220° C. siedenden, mit Terpineol identischen Körper: $C^{10}H^{18}O$. Der harzartige Destillationsrückstand enthält eine krystallinische, bei 60 bis 61° C. schmelzende Verbindung, der wässerige Vorlauf des Destillats Ameisensäure und Essigsäure (E. Weber). Das Cardamomenöl findet in der Liqueurfabrikation Verwendung.

Das Siam-Cardamomenöl, von *Amomum Cardamomum*, bildet eine halbfeste, campherartig riechende Masse, die grosse Mengen von Borneol: $C^{10}H^{18}O$, und Laurineencampher: $C^{10}H^{16}O$, enthält. Das Paradieskörneröl, von *Amomum Malegueta*, hat ein specif. Gewicht von 0,894; es siedet der Hauptmenge nach bei 257 bis 258° C. (Schimmel u. Comp.).

Ingweröl, *Oleum Zingiberis*, durch Destillation der Wurzel von *Zingiber officinale* gewonnen, ist ein blassgelbes, dünnflüssiges Liquidum von angenehmem Ingwergeruch und brennendem, aromatischem Geschmack. Ausbeute 2 bis 3 Proc. Bei 15° C. besitzt es ein specifisches Gewicht von 0,882. Es löst sich in 10 Thln. Alkohol von 90 Proc. noch nicht klar auf. Linksdrehend. Seiner Zusammensetzung nach scheint es ausser Camphen und Phellandren im Wesentlichen aus einem bei 256 bis 266° C. siedenden Terpen der Formel $C^{15}H^{24}$ zu bestehen (Bertram, Walbaum). Das Ingweröl dient zur Herstellung von Liqueuren.

Myrtenöl, *Oleum Myrtae*, wird durch Destillation der Blätter von *Myrtus communis* mit Wasserdämpfen gewonnen. Das spanische Myrtenöl ist ein hellgelbes, eigenartig riechendes, stark rechtsdrehendes Liquidum von 0,910 specifischem Gewicht bei 16° C. Dasselbe enthält grosse Mengen von Rechts-Pinen: $C^{10}H^{16}$, vom Siedepunkt 158 bis 162° C., beträchtliche Mengen von Dipenten: $C^{10}H^{16}$, vom Siedep. 175 bis 176° C., und von Cineol: $C^{10}H^{18}O$,

vom Siedep. 176° C. (s. dort), geringe Mengen eines Camphers: $C^{10}H^{16}O$, sowie höher siedende, nicht näher untersuchte Terpene und andere Körper (Jahns).

Das korsikanische Myrtenöl besitzt einen feineren Geruch als das spanische.

Das sogenannte „Myrtol", eine zwischen 160 und 180° C. siedende Fraction des Myrtenöls, besteht aus einem Gemenge von Rechts-Pinen und Cineol. Dasselbe dient als Antisepticum.

Chekenblätteröl. Das ätherische Oel von *Myrtus Cheken* besitzt bei 15° C. ein specifisches Gewicht von 0,8795. Es enthält 75 Proc. Rechts-Pinen: $C^{10}H^{16}$, 15 Proc. Cineol: $C^{10}H^{18}O$, und 10 Proc. höher (220 bis 280° C.) siedende Producte. Sonst enthalten die Chekenblätter 0,08 Proc. Chekenon: $C^{20}H^{24}O^4$, welches gelbliche, sechsseitige, sehr schwer lösliche, bei 204,5° C. schmelzende Prismen bildet, 0,07 Proc. Chekenin: $C^{12}H^{12}O^3$, welches in gelblichen, bei 224,5° C. schmelzenden, rhombischen Täfelchen krystallisirt, deren alkoholische Lösung durch Eisenchlorid schwarz-violett gefärbt wird, sowie geringe Mengen von olivenfarbenem, krystallisirbarem Chekenetin: $C^{22}H^{14}O^{12} + 2H^2O$, und Chekenbitter (Weiss).

Das Jaborandiblätteröl, das ätherische Oel der Blätter von *Pilocarpus pennatifolius* (0,4 Proc.), hat ein specifisches Gewicht von 0,875; es siedet bei 170 bis 290° C. Der bei 178° C. siedende Antheil scheint aus Dipenten: $C^{10}H^{16}$ (Pilocarpen), zu bestehen. Der Destillationsrückstand enthält einen paraffinartigen, bei 27 bis 28° C. schmelzenden Körper (Hardy, Schimmel u. Comp.).

Bernsteinöl, *Oleum Succini.* Das bei der Darstellung der Bernsteinsäure durch trockene Destillation des Bernsteins auftretende Oel (etwa 20 Proc.) — rohes Bernsteinöl, *Oleum succini crudum* — bildet ein dunkelbraun gefärbtes, dickflüssiges Liquidum von unangenehmem, penetrantem Geruch. Das rohe Oel ist ein Gemisch aus Terpenen und harzartigen, sauerstoffhaltigen Substanzen. Die saure Reaction desselben rührt von einer geringen Beimengung von Essigsäure, Buttersäure, Bernsteinsäure und vielleicht auch von Valeriansäure und Capronsäure her.

Das rectificirte Bernsteinöl, *Oleum succini rectificatum,* wird aus dem rohen durch Destillation mit Wasserdämpfen, entsprechend dem *Oleum terebinthinae rectificatum* (s. S. 1181), gewonnen. Häufig fügt man dem rohen Oel vor der Rectification noch eine gleiche Gewichtsmenge Kohle zu. Das rectificirte Bernsteinöl ist eine blassgelb gefärbte, leicht bewegliche, optisch inactive oder schwach rechtsdrehende Flüssigkeit von eigenartigem, nicht angenehmem Geruch und Geschmack. Sein specifisches Gewicht schwankt zwischen 0,86 und 0,89. Es löst sich in 10 bis 12 Thln. Alkohol von 90 Proc. Wird es der Destillation unterworfen, so fängt es gegen 120° C. an zu sieden; allmälig steigt alsdann der Siedepunkt bis gegen 300° C., ohne bei irgend einer Temperatur einige Zeit constant zu bleiben. Das rectificirte Bernsteinöl besteht im Wesentlichen aus einem Terpengemenge $(C^{10}H^{16})^n$, dessen Einzelbestandtheile trotz verschiedener Siedepunkte nicht durch fractionirte Destillation von einander getrennt werden können. Auch Hydroverbindungen aromatischer Kohlenwasserstoffe, z. B. Hydroxylol: $C^6H^{10}(CH^3)^2$, scheinen in dem Bernsteinöl enthalten zu sein. Mit Chlorwasserstoff scheinen sich die Terpene des Bernsteinöls nicht zu verbinden (Doepping u. A.). Starke Salpetersäure zersetzt das Bernsteinöl mit grosser Heftigkeit; durch Einwirkung von mässig concentrirter Salpetersäure (3 Thle. von 1,23 specif. Gewicht auf 1 Thl. rectificirtes Bernsteinöl) bildet sich ein rothgelbes, terpentinartiges Harz, welches wegen seines moschusartigen Geruches zeitweilig als künstlicher Moschus Verwendung gefunden hat.

Das Bernsteinöl findet nur noch selten eine Anwendung als innerliches und äusserliches Arzneimittel.

Das Wasserfenchelöl, aus den Samen von *Oenanthe Phellandrium* (1,3 Proc.) gewonnen. Specif. Gewicht 0,870 bis 0,890 bei 17° C.; löslich in 6 Thln. Alkohol von 90 Proc. Das Wasserfenchelöl besteht im Wesentlichen aus dem gegen 170° C. siedenden Rechts-Phellandren: $C^{10}H^{16}$. Ausserdem enthält es Pinen oder Dipenten (Pesci). Wird das Rechts-Phellandren mit einer concentrirten Lösung von Natriumnitrit und Essigsäure geschüttelt, so verwandelt es sich in farblose, bei 105° C. schmelzende Nadeln von linksdrehendem Phellandrennitrit: $C^{10}H^{16}.N^2O^3$. Zur Reinigung letzterer Verbindung wird dieselbe mit Wasser und dann mit Methylalkohol gewaschen, gepresst, in Chloroform gelöst und mit Methylalkohol gefällt. Durch mehrstündiges Stehen mit concentrirtem Ammoniak geht das Phellandrennitrit in flüssiges Nitrophellandren: $C^{10}H^{15}.NO^2$, und in die bei 73 bis 74° C. schmelzende Verbindung $C^{10}H^{17}N^3O^4$ über. Durch Reduction mit Zinkstaub und Essigsäure wird das Phellandrennitrit in flüssiges Diamidophellandren: $C^{10}H^{16}(NH^2)^2$, verwandelt. Wird das linksdrehende Phellandrennitrit mit rechtsdrehendem Phellandrennitrit (siehe S. 1171) zusammengebracht, so resultirt optisch inactives Phellandrennitrit, dessen sonstige Eigenschaften mit denen der optisch activen Modificationen übereinstimmen (Pesci).

Durch Reduction mit Natrium in alkoholischer Lösung gehen die optisch activen Phellandrennitrite je in optisch actives Tetrahydrocarvon: $C^{10}H^{18}O$, Tetrahydrocarveol: $C^{10}H^{19}.OH$, und Tetrahydrocarvylamin: $C^{10}H^{19}.NH^2$, über. Werden die entgegengesetzt drehenden Reductionsproducte zu gleichen Gewichtsmengen mit einander gemischt, so entstehen die entsprechenden inactiven Verbindungen, welche identisch sind mit den correspondirenden, aus Carvol darstellbaren Derivaten (Wallach). Diese Verbindungen bilden ölige, ohne Zersetzung destillirbare Flüssigkeiten.

Erigeronöl, aus *Erigeron canadense* dargestellt, besteht im Wesentlichen aus + Limonen: $C^{10}H^{16}$, Siedepunkt 175° (Power); die höher siedenden Antheile enthalten etwas Terpineol: $C^{10}H^{17}.OH$ (Hunkel). Specif. Gewicht 0,855 bis 0,885 bei 15° C.; rechtdrehend.

Erechthitisöl, aus *Erechthites hieracifolia* dargestellt, besteht fast nur aus Terpenen: $C^{10}H^{16}$, bei 175° C. siedend und $(C^{10}H^{16})^n$ bei 240 bis 310° C. siedend (Beilstein, Wiegand). Specif. Gewicht 0,84 bis 0,85.

Hanföl, aus den Blättern von *Cannabis sativa* dargestellt, enthält Sesquiterpene: $C^{15}H^{24}$ (Valente, Vignolo). Specif. Gewicht 0,932. Aus *Cannabis indica* erhielt Personne ein butterartig erstarrendes Oel, welches ausser Sesquiterpenen ein Paraffin $C^{12}H^{24}$, Cannabenhydrat, enthalten soll.

Pappelöl, aus den Knospen von *Populus nigra* dargestellt (0,5 Proc.), hat ein specifisches Gewicht von 0,9002 bei 15° C. Es siedet bei 260 bis 261° C. Enthält Humulen: $C^{15}H^{24}$ (Piccard).

Das Sellerieöl, aus dem Kraut (0,2 Proc.) und Samen (3 Proc.) von *Apium graveolens* dargestellt. Das specifische Gewicht des Selleriekrautöls beträgt bei 15° C. 0,850; löslich in 10 Thln. Alkohol von 90 Proc. Rechtsdrehend. Das specifische Gewicht des Selleriesamenöls, welches Rechts-Limonen: $C^{10}H^{16}$, als Hauptbestandtheil enthält, beträgt 0,88 bis 0,89 bei 15° C. Stark rechtsdrehend: + 68° im 100 mm-Rohr (Schimmel). Aus den schwer flüchtigen Antheilen des Selleriesamenöls isolirten Ciamician und

Silber: Palmitinsäure: $C^{16}H^{32}O^2$, ein Phenol von den Eigenschaften des Guajacols, ein zweites, in weissen, bei 66,5° C. schmelzenden Nadeln krystallisirendes Phenol: $C^{16}H^{20}O^3$, ein bei 262 bis 269° C. siedendes Sesquiterpen: $C^{15}H^{24}$, Sedanolid: $C^{12}H^{18}O^2$, ein farbloses, dickes, stark selleriartig riechendes Oel von lactonartigem Charakter, Sedanolsäure: $C^{12}H^{20}O^3$, in weissen, bei 88,5° C. schmelzenden Nadeln krystallisirend, Sedanonsäure: $C^{12}H^{18}O^3$, eine bei 113° C. schmelzende Ketonsäure und deren Anhydrid, $C^{12}H^{16}O^2$.

Das Bohnenkrautöl, Pfefferkrautöl, aus dem blühenden Kraut von *Satureja hortensis* gewonnen. Specifisches Gewicht bei 15° C. 0,900 bis 0,920; noch nicht vollständig in 10 Thln. Alkohol von 90 Proc. löslich. Nach Jahns besitzt das aus trockenem Kraut dargestellte Oel ein specifisches Gewicht von 0,898 bei 15° C. und besteht aus 50 Proc. eines bei 178 bis 180° C. siedenden Terpens, 20 Proc. Cymol: $C^{10}H^{14}$, 30 Proc. Carvacrol: $C^{10}H^{14}O$ (s. S. 1002), und Spuren eines durch Eisenchlorid violett gefärbt werdenden Phenols.

Das ätherische Oel von *Satureja montana*, einer in den Seealpen wachsenden Pflanze, besitzt bei 17° C. ein specifisches Gewicht von 0,9394. Neben Terpenen vom Siedepunkt 172 bis 175° C. und 180 bis 185° C. enthält es nach Haller 30 bis 40 Proc. Carvacrol (s. S. 1002).

Das ätherische Oel von *Satureja Thymbra*, einer in Spanien wachsenden Pflanze, besitzt bei 15° C. ein specifisches Gewicht von 0,905. Es enthält grosse Mengen von Cymol: $C^{10}H^{14}$, etwa 19 Proc. Thymol: $C^{10}H^{14}O$, sowie Pinen, Dipenten und Essigsäure-Borneoläther: $C^{10}H^{17} . OC^2H^3O$ (Schimmel u. Comp.).

Das Bergpetersilienöl, aus dem frischen Kraut von *Athamanta Oreoselinum* erhalten. Specif. Gewicht 0,85 bis 0,86. (Nach Schnedermann und Winkler: specif. Gewicht 0,843, Siedepunkt 163° C.)

Das Meisterwurzelöl, aus der Wurzel von *Imperatoria Ostruthium* dargestellt. (Ausbeute 0,8 Proc.). Specif. Gewicht 0,877. Es siedet zwischen 170 und 190° C. (Schimmel u. Comp.).

Das Liebstöckelwurzelöl, aus der Wurzel von *Levisticum officinale* (0,6 Proc.) gewonnen. Specif. Gewicht 1,04 bei 15° C. Das Oel der Levisticumfrüchte besitzt bei 15° C. ein specifisches Gewicht von 0,935, das der Blätter von 0,920 bis 0,940 (Schimmel).

Braun vermuthet in dem Liebstöckelwurzelöl Limonen: $C^{10}H^{16}$, und Cineol: $C^{10}H^{18}O$; nach Schimmel enthält es + Terpineol: $C^{10}H^{17}.OH$.

Das Oel des Liebstockkrautes (0,05 bis 0,15 Proc. des frischen Krautes) hat ein specifisches Gewicht von 0,904 bis 0,940, das der Liebstockfrüchte (1 Proc.) von 0,935.

Das Alantwurzelöl, aus der Wurzel von *Inula Helenium* dargestellt (Ausbeute 1,3 bis 2 Proc.), ist bei gewöhnlicher Temperatur fest. Dasselbe enthält Helenin und Alantsäure (s. dort).

Lorbeeröl, *Oleum Lauri aethereum*, ist zu etwa 1 Proc. in den Früchten, zu 2,4 Proc. in den Blättern von *Laurus nobilis* enthalten. Das Oel der Früchte besitzt ein specifisches Gewicht von 0,925 bei 15° C.; enthält ein bei 164° C. siedendes, linksdrehendes Terpen: $C^{10}H^{16}$ (Pinen), ein bei 250° C. siedendes, linksdrehendes Sesquiterpen: $C^{15}H^{24}$, Cineol: $C^{10}H^{18}O$ (s. dort) und zuweilen geringe Mengen von Laurinsäure: $C^{12}H^{24}O^2$. Das Oel der Lorbeerblätter besitzt ein specifisches Gewicht von 0,924 bei 16° C.; es enthält Pinen: $C^{10}H^{16}$, Cineol: $C^{10}H^{18}O$, und vielleicht Estragol: $C^{10}H^{12}O$, Eugenol: $C^{10}H^{12}O^2$, und andere Bestandtheile (Schimmel u. Comp.).

Das ätherische Oel der Blätter des californischen Lorbeers (*Oreodaphne californica*), Ausbeute 7,6 Proc., specif. Gewicht 0,947 bei 15° C., soll nach Stillmann einen bei 167 bis 168° C. siedenden Antheil: $2\,C^{10}H^{16} + H^2O$ (?), sowie bei 215 bis 216° C. siedendes Umbellol: $C^8H^{12}O$, enthalten. Nach anderen Angaben enthält es Cineol: $C^{10}H^{18}O$.

II. Sauerstoffreiche ätherische Oele.

Die sauerstoffreichen ätherischen Oele bestehen aus einem Gemenge von Terpenen der Formel $C^{10}H^{16}$ oder $(C^{10}H^{16})^n$ mit sauerstoffhaltigen Verbindungen, in welchem letztere den überwiegenden Bestandtheil ausmachen. Sind diese sauerstoffhaltigen Bestandtheile fest und krystallisirbar, so scheiden sie sich in der Kälte aus den betreffenden Oelen in Gestalt von Stearoptenen oder Camphern ab, sind dieselben dagegen flüssig, so erfolgt auch bei starker Abkühlung eine derartige Abscheidung nicht. Ueber die chemische Natur dieser sauerstoffhaltigen Bestandtheile der ätherischen Oele siehe S. 1175 u. f. Das specifische Gewicht und der Siedepunkt der sauerstoffreichen ätherischen Oele ist beträchtlich höher, das Rotationsvermögen dagegen beträchtlich schwächer als das der Terpene. In Alkohol von 90 Proc. lösen sich dieselben im Allgemeinen leichter als die Terpene. Jod wirkt auf die sauerstoffhaltigen ätherischen Oele im Allgemeinen nur wenig ein.

Anisöl.

Oleum Anisi.

Geschichtliches. Das Anisöl war bereits im 16. Jahrhundert bekannt. Valerius Cordus machte 1540 schon auf die Krystallisationsfähigkeit desselben aufmerksam. Die ersten eingehenderen Untersuchungen des Anisöles gelangten 1820 von Saussure, Dumas, Blanchet, Sell zur Ausführung, denen sich die späteren Arbeiten von Laurent, Gerhardt, Cahours, Schimmel u. Comp. u. A. anschliessen.

Die Samen von *Pimpinella Anisum* liefern bei der Destillation mit Wasserdämpfen 2 bis 3 Proc. eines farblosen oder blass-gelblichen, etwas dickflüssigen, schwach linksdrehenden ätherischen Oels von angenehmem Anisgeruch und mildem, süssem Geschmack. Die besten Sorten werden in Südrussland gewonnen. Sein specifisches Gewicht beträgt bei 15° C. 0,985. In Alkohol von 90 Proc. löst es sich in jedem Mengenverhältniss. Beim Abkühlen, häufig schon bei einer Temperatur von + 10° C., erstarrt es zu einer weissen, strahlig- oder blätterig-krystallinischen Masse, welche erst gegen 17° C. sich wieder vollständig verflüssigt. Bei längerer Aufbewahrung im Sonnenlicht, sowie in mangelhaft verschlossenen Gefässen wird das Anisöl dickflüssiger und verliert dann die Fähigkeit, schon bei + 10° C. zu erstarren. Diese Erscheinung beruht zum Theil auf einer Oxydation, zum Theil auf einer Polymerisation des Anethols.

Das Anisöl enthält etwa 90 Proc. festen Anethols: $C^{10}H^{12}O$, und etwa 10 Proc. eines Gemisches aus flüssigem Anethol: $C^{10}H^{12}O$ (Estragol, siehe S. 1208) mit einem linksdrehenden Terpen: $C^{10}H^{16}$. Sowohl das feste als auch das flüssige Anethol ist optisch inactiv; das geringe Rotationsvermögen,

welches das Anisöl zeigt, kommt somit nur dem darin enthaltenen Terpen $C^{10}H^{16}$ zu.

Das Anethol: $C^{10}H^{12}O$, der Hauptbestandtheil des Anisöls, findet sich auch im Sternanisöl und Fenchelöl, sowie in dem Oele der Blätter von *Piper peltatum* (Surie) und der Wurzel der nordamerikanischen Umbellifere *Osmorrhiza longistylis* (Eberhardt). Das Anethol aus erstarrtem Anis- oder Sternanisöl kann leicht durch wiederholtes starkes Abpressen zwischen Fliesspapier, oder durch Umkrystallisation des hierbei verbleibenden Rückstandes aus warmem Weingeist erhalten werden. Bei der Rectification des Anisöls geht das feste Anethol zwischen 230 und 234° C. über. Das Anethol bildet weisse, glänzende, anisartig riechende Krystalle, welche bei + 21 bis 22° C. schmelzen und bei 233° C. sieden. Sein specifisches Gewicht beträgt bei 12° C. 1,014, bei 25° C. 0,985. In Alkohol und in Aether ist es leicht löslich, in Wasser dagegen nahezu unlöslich. Bei längerer Aufbewahrung verflüssigt sich bisweilen das Anethol schon unterhalb seines Schmelzpunktes und erstarrt dann selbst weit unter 0° nicht wieder. Eine ähnliche Erscheinung zeigt das Anethol, wenn es im geschmolzenen Zustande der Luft ausgesetzt wird. Seiner chemischen Natur nach ist das feste Anethol als der Methyläther des Para-Propenylphenols, oder als Anisol, in welchem ein Atom Wasserstoff des Benzolkerns durch die Propenylgruppe: $—CH=CH—CH^3$, ersetzt ist, aufzufassen:

$C^6H^4\begin{cases}OH & (1)\\ CH=CH—CH^3 & (4)\end{cases}$ Para-Propenylphenol

$C^6H^5.OCH^3$ Anisol

$C^6H^4\begin{cases}OCH^3 & (1)\\ CH=CH—CH^3 & (4)\end{cases}$ Anethol

$C^6H^4\begin{cases}O.CH^3 & (1)\\ CH^2—CH=CH^2 & (4)\end{cases}$ Estragol.

Künstlich wird das Anethol erhalten durch Erhitzen von Methoxy-Phenylcrotonsäure auf 220 bis 240° C. (Perkin), sowie durch Erhitzen von Estragol (Methylchavicol) mit alkoholischer Kalilauge, wodurch die Allylgruppe in die Propenylgruppe übergeht (Grimaux).

Wird das Anethol oder auch das Anisöl mit wenig concentrirter Schwefelsäure gemischt, so färbt es sich unter beträchtlicher Erwärmung schön roth. Bei Zusatz von Wasser verschwindet die Färbung und es scheidet sich gleichzeitig das mit dem Anethol polymere Anisoïn[1]) als eine harzartige, in Alkohol wenig lösliche, nur schwierig krystallisirende Masse aus. Das Anisoïn wird aus dem Anethol auch gebildet bei der Einwirkung von Phosphorsäure, Phosphorsäureanhydrid, Zinnchlorid, Antimonchlorür, Jod-Jodkalium etc. In der drei- bis vierfachen Menge concentrirter Schwefelsäure löst sich das Anethol (auch das Anisöl) vollständig zu einer rothen Flüssigkeit auf, aus welcher Wasser das Anethol nur zum Theil wieder abscheidet, während ein anderer Theil als Anetholsulfosäure: $C^{10}H^{11}O.SO^3H$, in Lösung bleibt. Die Salze letzterer Säure werden durch Eisenchlorid dunkelviolett gefärbt.

Fügt man Natriumnitrit zu einer Lösung von Anethol in Eisessig, so werden die Verbindungen $C^{10}H^{12}O.N^2O^3$ und $C^{10}H^{10}O.N^2O^2$ gebildet, von denen die letztere bei 97° C. schmilzt. Die erstere Verbindung geht durch Reduction mit Zinn und Salzsäure in die Base $C^{10}H^{12}O\begin{cases}OH\\ NH^2\end{cases}$ über; die letztere Verbindung wird durch Zinkpulver und Essigsäure in das in glän-

[1]) Als Anisoïn wird auch ein Polymerisationsproduct des Anisaldehyds (siehe S. 1032) bezeichnet, welches zu letzterem in derselben Beziehung steht, wie das Benzoïn zum Benzaldehyd (s. S. 1026). Dieses Anisoïn: $C^{16}H^{16}O^2$, schmilzt bei 113° C.

zenden, bei 125° C. schmelzenden Prismen krystallisirende Diisonitrosoanethol: $C^{10}H^{10}O(N.OH)^2$, verwandelt. Auch mit Nitrosylchlorid: NOCl, geht das Anethol eine Verbindung: $C^{10}H^{12}O.NOCl$, Schmelzp. 127° C., ein (Tönnies).

Durch Kochen mit der sechsfachen Menge Salpetersäure vom specif. Gewicht 1,26 wird das Anethol in Anisaldehyd (s. S. 1032), Aniscampher und in Essigsäure verwandelt:

$$\underset{\text{Anethol}}{2\,C^{10}H^{12}O} + 2\,H^2O + O = \underset{\text{Essigsäure}}{C^2H^4O^2} + \underset{\text{Anisaldehyd}}{C^8H^8O^2} + \underset{\text{Aniscampher.}}{C^{10}H^{16}O}$$

Der Anisaldehyd dient als Aubépine zu Parfümerien.

Der Aniscampher: $C^{10}H^{16}O$, bildet eine farblose, bei 190 bis 193° C. siedende Flüssigkeit, welche durch Oxydation mittelst Kaliumdichromat und Schwefelsäure leicht in Anissäure übergeht (Landolph). Letztere Säure wird in reichlicher Menge gebildet, wenn Anethol oder Anisöl direct mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure oxydirt werden (s. S. 1079).

Bei der Oxydation des Anethols mit Kaliumpermanganat entsteht neben Anissäure Oxymethyl-Phenylglyoxylsäure: $CH^3.O—C^6H^4—CO—CO.OH$, eine bei 89° C. schmelzende Ketonsäure (Garelli).

Mit trockenem Chlorwasserstoff verbindet sich das Anethol zu einem flüssigen, wenig beständigen Chlorhydrat: $C^{10}H^{12}O + HCl$. Bromdampf führt das Anethol in Tribromanethol: $C^{10}H^9Br^3O$, welches sich aus siedendem Aether in farblosen, bei 107,5° C. schmelzenden Krystallen abscheidet, über. Wird das Anethol vor dem Zusatz von Brom mit Aether stark verdünnt, so wird neben obiger Verbindung auch Anetholbromid: $C^{10}H^{12}OBr^2$, als eine ölige, allmälig krystallinisch erstarrende, Flüssigkeit gebildet.

Durch Schmelzen mit Kalihydrat geht das Anethol in Para-Propenylphenol: $C^6H^4\begin{cases}OH\\CH=CH—CH^3\end{cases}$ (Anol), über. Nach der Abscheidung durch Salzsäure und Umkrystallisation aus heissem Wasser bildet letzteres glänzende, bei 93° C. schmelzende Blättchen.

Wird Anethol mit der $3^1/_2$fachen Menge Chlorzink zusammengerieben und die Masse alsdann der Einwirkung gespannter Wasserdämpfe ausgesetzt, so destillirt Metanetholcampher: $(C^{10}H^{12}O)^n$, über. Letztere, mit dem Anethol polymere Verbindung bildet geruchlose, bei 132° C. schmelzende, farblose Krystalle (Gerhardt). Ein weiteres Polymerisationsproduct des Anethols: Photoanethol: $(C^{10}H^{12}O)^n$, wird gebildet, wenn Anethol mehrere Monate lang dem Sonnenlicht ausgesetzt wird. Dasselbe destillirt gegen 296° C. über, und scheidet sich aus Alkohol in farblosen, geruchlosen, bei 207° C. schmelzenden, glänzenden Tafeln aus (Varda).

Das Anisöl findet als innerliches und äusserliches Arzneimittel Anwendung.

Prüfung. Die gute Beschaffenheit des Anisöls ergiebt sich durch das Aeussere, den angenehmen Geruch, den milden, süssen Geschmack (vergl. S. 1165), das leichte Erstarren gegen + 10° C., das specifische Gewicht und das sehr schwache Rotationsvermögen. Das durch Destillation der Anisspreu dargestellte ätherische Oel besitzt einen weniger angenehmen Geruch und Geschmack als das aus Anissamen gewonnene. Da das ätherische Oel der Anisspreu reicher an Anethol ist als das der Anissamen, so pflegt es gewöhnlich schon bei + 15° C. zu erstarren. Ein Zusatz von Terpentinöl würde unter Umständen das Rotationsvermögen beeinflussen und die Krystallisationsfähigkeit sowohl, als auch die Löslichkeit in Alkohol von 90 Proc. vermindern. Ueber die allgemeinen Prüfungsmethoden siehe S. 1163 u. f.

Die *Pharmacop. germ. Ed. IV.* lässt als *Oleum Anisi* das reine Anethol

vom Schmelzp. 20 bis 21° C., vom specif. Gewicht 0,984 bis 0,986 und vom Siedep. 232 bis 234° C. anwenden. Dasselbe soll sich in 2 Thln. Alkohol von 90 Proc. lösen.

Sternanisöl, *Oleum Anisi stellati*, wird durch Destillation der Samen von *Illicum anisatum* mit Wasserdämpfen gewonnen (Ausbeute 4 bis 5 Proc.). Es ist ein blass-gelbliches, dem Anisöl an Geruch und Geschmack sehr ähnliches Oel. Es unterscheidet sich von letzterem nur unwesentlich in der Zusammensetzung, sowie im Geruch und Geschmack. Zuweilen erstarrt es etwas langsamer als das gewöhnliche Anisöl. Das specifische Gewicht beträgt bei 15° C. 0,98 bis 0,99. Das Sternanisöl enthält nach Cahours, Oswald, Schimmel u. Comp. u. A. neben 80 bis 90 Proc. Anethol: $C^{10}H^{12}O$, geringe Mengen Rechts-Pinen: $C^{10}H^{16}$, Links-Phellandren: $C^{10}H^{16}$, kleine Mengen von Safrol: $C^{10}H^{10}O^2$, von Estragol: $C^{10}H^{12}O$, Spuren von Anissäure: $C^8H^8O^3$, und von phenolartigen Körpern (Aethylhydrochinon: $C^6H^4(O.C^2H^5)OH$, siehe S. 1011).

Die Blätter und Früchte von *Illicium religiosum* enthalten ein ätherisches Oel, welches sich aus einem bei 170° C. siedenden Terpen: $C^{10}H^{16}$, sowie aus Safrol: $C^{10}H^{10}O^2$, und Eugenol: $C^{10}H^{12}O^2$, zusammensetzt. Sein specifisches Gewicht beträgt bei 15° C. 0,985 (Eykman).

Fenchelöl.

Oleum Foeniculi.

Die cultivirten Samen von *Foeniculum capillaceum* liefern bei der Destillation mit Wasserdämpfen, je nach der Sorte, 3 bis 6 Proc. ätherischen Oels. Dasselbe ist ein farbloses oder schwach gelbliches, ziemlich dünnflüssiges, rechtsdrehendes Liquidum von angenehm süsslichem, fenchelartigem Geruch und Geschmack. Sein specifisches Gewicht beträgt bei 15° C. 0,970. Es löst sich in 1 Thl. Alkohol von 90 Proc. Das Fenchelöl ist in seiner chemischen Zusammensetzung dem Anisöl ähnlich. Der krystallisirbare, gewöhnlich erst unter 0° sich ausscheidende Antheil des Oels (50 bis 60 Proc.) besteht aus Anethol: $C^{10}H^{12}O$, der flüssige Antheil theils aus einem Keton, dem Rechts-Fenchon: $C^{10}H^{16}O$ (r-Fenchol), theils aus einem mit Rechts-Phellandren identischen Terpen: $C^{10}H^{16}$. Da die Menge der letzteren Verbindungen eine ziemlich beträchtliche ist, so ist auch das Rotationsvermögen des Fenchelöls ein weit stärkeres als das des Anisöls. Einige Fenchelöle enthalten auch etwas Rechts-Pinen: $C^{10}H^{16}$, und Dipenten: $C^{10}H^{16}$ (Schimmel u. Comp., Wallach).

Das r-Fenchon: $C^{10}H^{16}O$, bildet eine campherartig riechende, bitter schmeckende, stark rechtsdrehende Flüssigkeit, welche bei 192 bis 193° C. siedet und bei 19° C. ein specifisches Gewicht von 0,946 besitzt. Erst bei starker Abkühlung wird es fest (Schmelzp. + 5° C.). Hydroxylamin führt es in das bei 164 bis 165° C. schmelzende r-Fenchonoxim: $C^{10}H^{16}N.OH$, über. Durch Einwirkung von Natrium in alkoholischer Lösung geht das r-Fenchon in Links-Fenchylalkohol: $C^{10}H^{17}.OH$, vom Schmelzp. 45° C., über. PCl^5 verwandelt letzteren in flüssiges Fenchylchlorid: $C^{10}H^{17}Cl$. Gegen Salpetersäure ist das r-Fenchon sehr beständig. Kaliumpermanganat führt es in Dimethyl-Malonsäure (s. S. 488), Oxalsäure und Essigsäure über. Beim Erhitzen mit P^2O^5 entsteht Meta-Cymol: $C^{10}H^{14}$ (s. S. 944). Ueber Isofenchylalkohol: $C^{10}H^{17}.OH$, s. S. 1172.

Das Fenchelöl dient als innerliches Arzneimittel.

Prüfung. Die Reinheit des Fenchelöls ergiebt sich durch das Aeussere,

den Geruch, den Geschmack, das specifische Gewicht und die leichte Löslichkeit in Alkohol von 90 Proc. Das Fenchelspreuöl ist von dunklerer Farbe und besitzt einen weniger angenehmen Geruch und einen etwas kratzenden Geschmack. Ueber die allgemeinen Prüfungsmethoden s. S. 1163 u. f.

Bitterfenchelöl. Das ätherische Oel des in Frankreich, Spanien, Algier etc. wildwachsenden Fenchels enthält wenig oder gar kein Anethol, dagegen grössere Mengen von Rechts-Phellandren: $C^{10}H^{16}$ (Wallach). Tardy isolirte aus französischem Bitterfenchelöl Pinen: $C^{10}H^{16}$, Fenchon: $C^{10}H^{16}O$, Anethol: $C^{10}H^{12}O$, Estragol: $C^{10}H^{12}O$, und Anisketon: $C^6H^4\begin{cases}O.CH^3\\CH^2—CO—CH^3\end{cases}$, eine bei 263° C. siedende Flüssigkeit.

Estragonöl, durch Destillation der Blätter und des blühenden Krautes von *Artemisia Dracunculus* erhalten, besteht aus einem Gemisch von Estragol: $C^{10}H^{12}O$, und Terpen der Formel $C^{10}H^{16}$. Schwach rechtsdrehend. Sein specifisches Gewicht beträgt 0,936 (Schimmel u. Comp., Grimaux).

Das mit dem Anethol isomere Estragol oder Methyl-Chavicol (s. S. 1208) findet sich, ausser im Anis-, Sternanis- und Estragonöl, im Kerbelsamenöl, *Chaerophyllum sativum* (Charabot, Pillet), im Basilicumöl, im Bayöl und im Oel der Blätter von *Persea gratissima* (Schimmel u. Comp.). Das Estragol bildet ein farbloses, nicht süss schmeckendes, bei 215 bis 216° C. siedendes Liquidum von 0,9720 specif. Gewicht bei 15° C. Durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge geht es in Anethol über.

Dillöl, aus den Samen von *Anethum graveolens* durch Destillation mit Wasserdämpfen erhalten (Ausbeute 3 bis 4 Proc.), bildet ein blassgelbes, eigenartig riechendes, brennend schmeckendes, dünnflüssiges, stark rechtsdrehendes Liquidum von 0,905 bis 0,915 specif. Gewicht bei 15° C. Es löst sich in $^1/_2$ Thl. Alkohol von 90 Proc. Das Dillöl besteht aus etwa 10 Proc. eines Terpens $C^{10}H^{16}$ vom Siedepunkt 155 bis 160° C., 60 Proc. eines bei 170 bis 175° C. siedenden mit + Limonen identischen Terpens $C^{10}H^{16}$ und 30 Proc. + Carvol: $C^{10}H^{14}O$ (s. S. 1001) (Nietzki, Wallach). Nach Schimmel u. Comp. enthält das Dillöl auch etwas Phellandren: $C^{10}H^{16}$.

Aus dem ostindischen Dillöl isolirten Ciamician und Silber einen mit dem Apiol des Petersilienöles isomeren Körper, das Dill-Apiol: $C^{12}H^{14}O^4$ (s. dort).

Petersilienöl, durch Destillation der Samen von *Apium Petroselinum* mit Wasserdämpfen erhalten (etwa 3 Proc.), ist ein farbloses oder blassgrünliches, ziemlich dickflüssiges, bisweilen halb festes, schwach linksdrehendes Liquidum von eigenartigem Geruch und gewürzhaft brennendem Geschmack. Sein specifisches Gewicht schwankt je nach dem Gehalt an Stearopten zwischen 1,050 und 1,100. Es löst sich nicht vollständig klar in 10 Thln. Alkohol von 90 Proc. Das Petersilienöl lässt sich nach Vongerichten durch directe Destillation oder durch Destillation mit Wasserdämpfen in einen leichter flüchtigen und in einen schwer flüchtigen Antheil zerlegen. Ersterer besteht im Wesentlichen aus einem linksdrehenden, zwischen 160 und 164° C. siedenden, vielleicht mit Pinen identischen Terpen $C^{10}H^{16}$, letzterer aus Petersiliencampher (Apiol). Der Petersiliencampher: $C^{12}H^{14}O^4$, welcher den Petersiliensamen auch durch Alkohol entzogen werden kann, bildet nadelförmige, bei 30° C. schmelzende, nicht ohne Zersetzung flüchtige (gegen 300° C.) Krystalle (s. Apiol). Das Apiol findet sich auch in dem ätherischen Oele der Petersilienwurzel und des Petersilienkrautes (Schimmel u. Comp.).

Kümmelöl.

Oleum Carvi.

Das Kümmelöl wird durch Destillation der Samen von *Carum Carvi* mit Wasserdämpfen in einer Menge von 3 bis 7 Proc. gewonnen. Dasselbe bildet ein farbloses, dünnflüssiges, rechtsdrehendes (+75 bis 85° im 100 mm-Rohr) Liquidum von starkem, kümmelartigem Geruch und Geschmack. Sein specifisches Gewicht schwankt zwischen 0,905 und 0,915 bei 15° C. Mit Alkohol von 90 Proc. ist es in jedem Mengenverhältniss mischbar. Das Kümmelöl besteht zu 50 und mehr Procent aus +Limonen: $C^{10}H^{16}$ (Carven), und bis zu 50 Proc. aus +Carvol: $C^{10}H^{14}O$ (s. S. 1001).

Das Kümmelöl findet nur beschränkte arzneiliche, jedoch ausgedehnte technische Anwendung (zur Liqueurfabrikation, zum Parfümiren von Seife etc.).

Prüfung. Die gute Beschaffenheit des Kümmelöls ergiebt sich zunächst durch das Aeussere, den Geruch, den Geschmack, das specifische Gewicht und die leichte Löslichkeit in Alkohol von 90 Proc. Das aus Kümmelspreu gewonnene Oel besitzt ein etwas niedrigeres specifisches Gewicht und einen weniger angenehmen Geruch und Geschmack, als das aus den Samen dargestellte. Ausser der Bestimmung des specifischen Gewichts ist bei der Prüfung des Kümmelöls auch die Bestimmung des Siedepunkts, bezüglich die Ermittelung des Mengenverhältnisses von Carven und Carvol von Interesse, da bisweilen der Kümmel nur einer kurzen, nicht erschöpfenden Destillation unterworfen wird, um alsdann von Neuem getrocknet und wieder in den Handel gebracht zu werden. Ein derartiges Oel besteht alsdann besonders aus dem specifisch leichten (0,849 bei 15° C.), bei 173 bis 175° C. siedenden Carven, während der eigentliche Träger des Aromas, das specifisch schwere (0,960 bei 18° C.), bei 224 bis 225° C. siedende Carvol zum grossen Theil in den Samen noch zurückbleibt.

Nach der *Pharm. germ. Ed. III.* und *IV.* soll nur der höher siedende, schwerere Antheil des ätherischen Kümmelöls, und zwar in Form von reinem Carvol: $C^{10}H^{14}O$, als eine farblose oder blassgelbe, bei 224° C. (oder 229 bis 230° C., Quecksilber ganz im Dampf) siedende Flüssigkeit vom specif. Gewicht 0,960 zur arzneilichen Anwendung kommen. Letzteres Oel (Carvol) soll, mit gleich viel Alkohol verdünnt, durch einen Tropfen Eisenchloridlösung entweder gar nicht oder doch nur schwach röthlich bis violett gefärbt werden. In 2 Thln. Alkohol von 70 Proc. sei das Carvol klar löslich.

Corianderöl, *Oleum Coriandri*, ist in den Samen von *Coriandrum sativum* in einer Menge von etwa 0,5 bis 0,85 Proc. enthalten. Dasselbe bildet ein blassgelbliches oder farbloses, dünnflüssiges, schwach rechtsdrehendes Liquidum, welches in hohem Maasse den Geruch und den Geschmack des Corianders besitzt. Sein specifisches Gewicht schwankt bei 15° C. zwischen 0,870 und 0,880. Mit Alkohol von 90 Proc. mischt es sich in jedem Mengenverhältniss; an Alkohol von 70 Proc. erfordert es 3 Thle. zur Lösung. Das Corianderöl besteht der Hauptmenge nach aus dem bei 196 bis 198° C. siedenden Rechts-Linalool: $C^{10}H^{18}O$ (Coriandrol), ferner enthält es Pinen: $C^{10}H^{16}$, und andere Terpene (Grosser, Semmler, Barbier u. A.).

Heracleumöl. Die Früchte von *Heracleum sphondylium* und von *H. giganteum* liefern bei der Destillation mit Wasserdämpfen ätherische Oele, welche im Wesentlichen aus Gemischen von zusammengesetzten Aethern bestehen. Das Mengenverhältniss und zum Theil auch die Natur dieser Ester wird beeinflusst von dem Reifestadium, in welchem sich die betreffenden Früchte befinden.

Das ätherische Oel der Früchte von *Heracleum sphondylium* ist ein blassgelbes, angenehm riechendes, schwach sauer reagirendes Liquidum von 0,86 specif. Gewicht bei 20° C. Dasselbe fängt bei 80° C. an zu sieden, allmälig steigt der Siedepunkt jedoch bis über 300° C. Die unter 175° C. siedenden Antheile bestehen aus Buttersäure- und Essigsäure-Aethyläther und -Hexyläther; die zwischen 190 bis 195° C. siedenden aus Octylalkohol; die zwischen 203 und 208° C. siedenden (Hauptmenge des Oels) aus Essigsäure-Octyläther; die zwischen 210 und 240° C. siedenden aus Essigsäure- und Capronsäure-Octyläther; die zwischen 240 und 270° C. siedenden aus Capronsäure-Octyläther und die über 270° C. siedenden aus Octyläther der Caprin-, Laurin- und anderer Fettsäuren.

Das neben dem ätherischen Oel resultirende wässerige Destillat enthält Methyl- und Aethylalkohol, sowie Essigsäure und Capronsäure (Mösslinger).

Das ätherische Oel von *Heracleum giganteum* enthält in dem zwischen 130 und 170° siedenden Antheile Buttersäure- und Essigsäure-Aethyläther, sowie in der zwischen 200 und 206° C. übergehenden Hauptmenge Essigsäure-Octyläther und Buttersäure-Hexyläther (Franchimont, Zincke).

Das ätherische Oel der Früchte von *Pastinaca sativa* besitzt bei 17,5° C. ein specif. Gewicht von 0,8672. Es enthält als wesentlichsten Bestandtheil Buttersäure-Octyläther (Renesse).

Nelkenöl.

Oleum Caryophyllorum.

Geschichtliches. Das Nelkenöl ist im reinen Zustande zuerst von Valerius Cordus 1540 dargestellt. Das Eugenol wurde von Bonastre 1827, das Caryophyllen von Liebig und Ettling 1834 daraus isolirt. Beide Bestandtheile haben dann bis in die neueste Zeit häufig den Gegenstand von Untersuchungen gebildet.

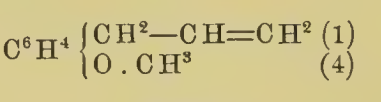
Die getrockneten Blüthenknospen des Nelkenbaums, *Caryophyllus aromatica*, welche als Gewürznelken in den Handel kommen, enthalten bis zu 20 Proc. ätherischen Oels. Letzteres wird daraus, theils durch Destillation mit Wasserdämpfen, theils durch Extraction mittelst Petroleumäther gewonnen. Das Nelkenöl bildet im frisch rectificirten Zustande ein blassgelbliches, allmälig sich gelb bis bräunlich färbendes, dickflüssiges, optisch inactives oder schwach linksdrehendes Liquidum, welches in hohem Grade den Geruch und brennenden Geschmack der Gewürznelken besitzt. Sein specif. Gewicht schwankt zwischen 1,060 und 1,070. Es siedet bei ungefähr 250° C. In Alkohol von 90 Proc. löst es sich in jedem Mengenverhältniss; mit Schwefelkohlenstoff liefert es ein trübes Gemisch.

Das Nelkenöl besteht hauptsächlich (80 und mehr Proc.) aus Eugenol: $C^{10}H^{12}O^2$, dem wechselnde Mengen eines sehr schwach linksdrehenden, bei 259° C. siedenden Terpens der Formel $C^{15}H^{24}$: Caryophyllen, beigemengt sind. Letzterer Kohlenwasserstoff geht bei der Destillation mit Wasserdämpfen meist zuerst über; wegen seines im Vergleich zum Eugenol niedrigen specifischen Gewichts (0,9085 bei 15° C.) pflegt dieser Theil des Nelkenöls als leichtes Nelkenöl, wegen seiner geringen Reactionsfähigkeit auch wohl als indifferentes Nelkenöl bezeichnet zu werden. Zur Trennung dieses Kohlenwasserstoffs vom Eugenol, bezüglich zur Reindarstellung letzterer Verbindung, schüttelt man das Nelkenöl mit starker Kalilauge, hebt nach der Verdünnung mit Wasser das abgeschiedene Oel von der Lösung des Eugenolkaliums ab und zerlegt letzteres alsdann durch Salzsäure. Das ausgeschiedene

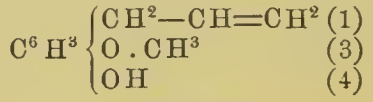
Eugenol ist schliesslich, nach dem Trocknen mit Chlorcalcium, im Wasserstoff- oder im Kohlensäurestrom zu rectificiren.

Ausser Eugenol und Caryophyllen enthält das Nelkenöl 2 bis 3 Proc. Aceteugenol: $C^{10}H^{11}(C^2H^3O)O^2$ (s. unten), sowie anscheinend geringe Mengen von Acetsalicylsäure-Eugenol: $C^{10}H^{11}[C^6H^4(O.C^2H^3O)CO]O^2$ (H. Erdmann). Aus dem wässerigen Destillate der Gewürznelken isolirten Schimmel u. Comp. Methylalkohol: $CH^3.OH$, Methyl-Amylketon: $CH^3—CO—C^5H^{11}$, vom Siedep. 151 bis 152° C. und Furfurol: $C^5H^4O^2$ (s. S. 912).

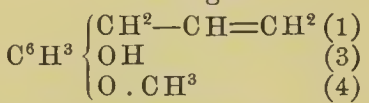
Das Eugenol: $C^{10}H^{12}O^2$, kommt als Hauptbestandtheil nicht nur im Gewürznelkenöl vor, sondern auch im Nelkenstielöl, Pimentöl, Bayöl, Weisszimmtöl, Massoyrindenöl, Culilawanöl, Zimmtknospenöl (*Flores Cassiae*) und Zimmtblätteröl. In kleiner Menge findet es sich im Ceylon-Zimmtöl, Sassafrasöl, Camphoröl und dem ätherischen Oel der Rinde von *Dicypellium caryophyllatum* (*Cassia caryophyllata*). Es ist eine farblose, an der Luft sich bräunende, stark lichtbrechende Flüssigkeit vom Geruch und Geschmack des Nelkenöls. Es siedet bei 247,5° C. Sein specifisches Gewicht beträgt bei 15° C. 1,073. In Wasser ist es unlöslich, leicht löslich aber in Alkohol, Aether, Eisessig und in Kalilauge. Seiner chemischen Natur nach ist das Eugenol als ein einatomiges Phenol zu betrachten, welches in naher Beziehung zum Estragol und Safrol (vergl. S. 1208) steht:



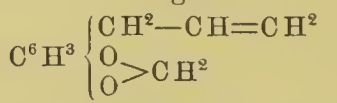
Estragol



Eugenol



Para-Eugenol



Safrol.

In Folge dieses phenolartigen Charakters fungirt das Eugenol als eine schwache einbasische Säure —Nelkensäure, Eugensäure —, welche mit Basen zum Theil krystallisirbare Salze liefert, deren Lösungen durch Eisenchlorid violett-blau gefärbt werden. Die gleiche Färbung ruft Eisenchlorid auch in einer alkoholischen Lösung von Eugenol und von Nelkenöl hervor.

Wird das Nelkenöl mit wenig concentrirter Schwefelsäure (10 : 1) geschüttelt, so nimmt es allmälig eine tiefblaue Farbe an; ein grösserer Zusatz von Schwefelsäure verursacht eine purpurrothe Färbung. Bromdampf verursacht ebenfalls eine blaue bis violette Färbung, wenn er mit Nelkenöl, welches in dünner Schicht auf der Innenwand eines Reagensglases ausgebreitet ist, in Berührung kommt. Wird Eugenol oder Nelkenöl mit dem doppelten Volum concentrirter Schwefelsäure kurze Zeit im Wasserbade erhitzt, die Lösung dann mit Wasser verdünnt und mit Baryumcarbonat neutralisirt, so wird das Filtrat durch Eisenchlorid blau gefärbt. Mit Salpetersäure erhitzt, liefert das Eugenol Oxalsäure und ein rothbraunes Harz; mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure erwärmt, Kohlensäureanhydrid, Wasser und Essigsäure. Kaliumpermanganat führt das Eugenol in alkalischer Lösung in Vanillin (vergl. S. 1034) und Vanillinsäure über. Mit Kalihydrat geschmolzen, zerfällt das Eugenol in Protocatechusäure (s. S. 1083) und Essigsäure. In Kalilauge löst es sich und erstarrt alsbald zu einer krystallinischen Masse von Eugenolkalium: $C^{10}H^{11}KO^2$. Jodalkyle verwandeln letztere Verbindung in Alkyleugenole. Methyleugenol: $C^{10}H^{11}(CH^3)O^2$, welches im Asarumöl, Paracotorindenöl, im Bayöl etc. enthalten ist, siedet bei 245° C., Aethyleugenol: $C^{10}H^{11}(C^2H^5)O^2$, bei 254° C.

Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid geht das Eugenol in Aceteuge-

nol: $C^{10}H^{11}(C^2H^3O)O^2$, über, welches bei 30° C. schmilzt und bei 270° C. siedet. Wird das Eugenol (5 g) mit Natronlauge (20 g von 15 Proc.) und Benzoylchlorid (6 g) geschüttelt, so scheidet sich Benzoyl-Eugenol: $C^{10}H^{11}(C^7H^5O)O^2$, aus, welches, nach dem Auswaschen mit Wasser, leicht aus Alkohol umkrystallisirt werden kann. Farblose, geruchlose, bei 70,5° C. schmelzende Nadeln, die unlöslich in Wasser, leicht löslich in heissem Alkohol sind. Das entsprechende Cinnamyl-Eugenol: $C^{10}H^{11}(C^9H^7O)O^2$, schmilzt bei 90 bis 91° C.

Eugenolacetamid: $C^{10}H^{11}(CH^2—CO.NH^2)O^2$, welches arzneilich empfohlen ist, wird erhalten bei Vermischen des Einwirkungsproducts des Monochloressigsäure-Aethyläthers auf Eugenolkalium mit starkem, alkoholischem Ammoniak. Glänzende, in kaltem Wasser schwer lösliche, bei 110° C. schmelzende Blättchen.

Beim Eintröpfeln von Brom (3 Mol.) in ein abgekühltes Gemisch gleicher Volume Eugenol und Aether entsteht eine allmälig erhärtende Masse, die, mit Alkohol gewaschen und dann aus siedendem Alkohol umkrystallisirt, farblose, bei 118 bis 119° C. schmelzende Tafeln: $C^6HBr^2.C^3H^5Br^2(O.CH^3)OH$, liefert. Beim Behandeln mit Zinkstaub in heisser alkoholischer Lösung geht diese Verbindung in das bei 59° C. schmelzende Dibromeugenol: $C^6HBr^2.C^3H^5(O.CH^3)OH$, über.

Monojodeugenol: $C^{10}H^{11}JO^2$, entsteht als eine weisse, geruchlose, bei 150° C. schmelzende Masse, beim Eintragen von Jod (1 Mol., in Jodkalium gelöst) in die wässerige Lösung von Eugenolkalium (1 Mol.), welche mit etwas Sodalösung versetzt ist.

Durch gleichzeitige Einwirkung von Natrium und Kohlensäureanhydrid geht das Eugenol in die Natriumverbindung der in Wasser wenig löslichen, bei 124° C. schmelzenden Eugetinsäure: $C^{10}H^{11}O^2.CO.OH$, über.

Ein Isoeugenol entsteht beim Erhitzen von Methylferulasäure mit Aetzkalk. Siedep. 258 bis 262° C., specif. Gewicht 1,08 bei 18°; Eisenchlorid ruft in der alkoholischen Lösung des Isoeugenols nur eine hellgrüne Farbe hervor:

$$C^6H^3\begin{cases}CH^2—CH=CH^2\\O.CH^3\\OH\end{cases} \qquad \dot{C}^6H^3\begin{cases}CH=CH—CH^3\\O.CH^3\\OH\end{cases}$$

Eugenol Isoeugenol.

Das Nelkenöl dient wegen seines angenehmen Geruchs zum Parfümiren von Zahnpulvern, Zahntincturen etc.

Prüfung. Die gute Beschaffenheit des Nelkenöls ergiebt sich durch die Farbe, den Geruch, den Geschmack, das specifische Gewicht (nicht unter 1,06), die schwache Linksdrehung, den ziemlich constanten Siedepunkt (250° C.), durch die leichte Löslichkeit in Alkohol von 90 Proc. (s. oben), sowie in 2 Thln. Alkohol von 70 Proc. Ein Zusatz von Terpentinöl würde das specifische Gewicht und die Löslichkeit in Alkohol vermindern. Das aus den Nelkenstielen dargestellte ätherische Oel (Ausbeute 6 Proc.) unterscheidet sich in dem Geruch und dem Geschmack kaum von dem echten Nelkenöl. Sein specifisches Gewicht ist etwas niedriger (1,055 bis 1,065 bei 15° C.). Mit Nelkenöl geschütteltes heisses Wasser zeige nach dem Erkalten keine saure Reaction und werde durch Eisenchlorid nicht blau oder violett gefärbt.

Der Eugenolgehalt des Nelkenöls (im Minimum 80 Proc.) lässt sich annähernd ermitteln, wenn man in einem graduirten Cylinder 10 ccm desselben mit 30 ccm Natronlauge von 15 Proc. tüchtig schüttelt, die Mischung hierauf mit 50 ccm Wasser verdünnt und dann nach vollständiger Klärung

(nöthigenfalls unter Zusatz von 10 ccm Petroleumäther, vergl. S. 977) das Volum des Ungelösten abliest. Das in der alkalischen Flüssigkeit enthaltene Eugenol lässt sich auch durch Schütteln derselben mit 10 ccm Natronlauge von 15 Proc. und 12 g Benzoylchlorid in Benzoyl-Eugenol überführen (siehe oben) und als solches, nach dem Auswaschen mit heissem Wasser und Trocknen bei 100° C. im Wägegläschen, zur Wägung bringen. 268 Thle. Benzoyl-Eugenol entsprechen 164 Thln. Eugenol (Thoms).

Die *Pharmacop. germ. Ed. IV.* lässt als *Oleum Caryophyllorum* reines Eugenol: $C^{10}H^{12}O^2$, auwenden. Dasselbe soll bei 247,5° C., bezw. 251 bis 253° C. (Quecksilber ganz im Dampf) sieden und ein specif. Gewicht von 1,072 bis 1,074 besitzen. 1 g Eugenol soll sich ferner in einem Gemisch von 26 ccm Wasser und 4 ccm Natronlauge von 15 Proc., sowie in 2 g Alkohol von 70 Proc. klar auflösen. Im Uebrigen soll es das Verhalten des naturellen Nelkenöles (s. oben) zeigen.

Das Nelkenpfefferöl, *Oleum Pimentae, Oleum Amomi*, aus den Früchten von *Myrtus Pimenta* s. *Pimenta officinalis* dargestellt (Ausbeute 3,5 Proc.), ist dem Nelkenöl sehr ähnlich. Es enthält als hauptsächlichsten Bestandtheil Eugenol, gemengt mit einem Terpen der Formel $C^{15}H^{24}$. Sein specifisches Gewicht ist etwas niedriger als das des Nelkenöls (1,04 bis 1,05 bei 15° C.). In Alkohol von 90 Proc. löst es sich in jedem Mengenverhältniss (Oeser).

Bayöl, *Oleum Myrciae*, wird aus den Blättern des in Westindien heimischen Baybaumes, *Pimenta s. Myrcia acris*, gewonnen (2 bis 2,5 Proc.). Dasselbe hat ein specif. Gewicht 0,975 bis 0,990 bei 15° C. Ausser Eugenol: $C^{10}H^{12}O^2$, enthält das Bay-Oel Para-Allylphenol: $C^6H^4\begin{cases}CH^2—CH=CH^2\\OH\end{cases}$ (1, 4), Chavicol, vom Siedepunkt 237° C., Methyleugenol: $C^{10}H^{11}(CH^3)O^2$, Estragol: $C^{10}H^{12}O$ (Methyl-Chavicol), Citral: $C^{10}H^{16}O$, Links-Phellandren: $C^{10}H^{16}$, und Myrcen: $C^{10}H^{16}$, ein bei 67 bis 68° C. (bei 20 mm Druck) siedendes, eigenartiges Terpen vom specif. Gewicht 0,8023. Das Myrcen, welches die Kohlenstoffatome in offener Kette enthält, ist sehr leicht veränderlich; es polymerisirt schon nach wenigen Tagen zu einem dicken Oel (Power, Kleber).

Weisszimmtöl, *Oleum Canellae*, ist zu 1 Proc. in der Rinde von *Canella alba* enthalten. Dasselbe hat ein specif. Gewicht von 0,920 bis 0,930 bei 15° C. und erinnert im Geruch an Nelken- und Cajeputöl. Es enthält — Pinen: $C^{10}H^{16}$, Caryophyllen: $C^{15}H^{24}$, Eugenol: $C^{10}H^{12}O^2$, und Cineol: $C^{10}H^{18}O$ (Meyer, v. Reiche, Brun, Williams).

Betelblätteröl, *Oleum Betel foliorum*, das ätherische Oel der getrockneten Blätter von *Piper Betel* (0,55 Proc.), zeigt bräunliche Farbe, eigenartigen Geruch und brennenden Geschmack. Es hat ein specifisches Gewicht von 1,024 bei 15° C. Es besteht zu drei Vierteln aus Para-Eugenol: $C^{10}H^{12}O^2$, Betelphenol, vom Siedepunkt 254 bis 255° C. (siehe oben) und zu einem Viertel aus einem zwischen 250 und 260° C. siedenden Sesquiterpen, Cadinen: $C^{15}H^{24}$ (Bertram, Gildemeister). Das Para-Eugenol (Betelphenol) besitzt einen eigenartigen, von dem Eugenol ganz verschiedenen Geruch. In alkoholischer Lösung wird es durch Eisenchlorid blaugrün gefärbt. Benzoyl-Paraeugenol: $C^{10}H^{11}(C^7H^5O)O^2$, schmilzt bei 49,5° C. Das ätherische Oel der frischen Betelblätter besitzt nur ein specifisches Gewicht von 0,966 bei 18° C. Es enthält etwa 50 Proc. phenolartiger Körper, die sich im Wesentlichen aus Para-Allylphenol: $C^6H^4\begin{cases}CH^2—CH=CH^2\\OH\end{cases}$ (1, 4), Chavicol, zusammensetzen, und 50 Proc. Kohlenwasserstoffe, von 175 bis 265° C. siedend (Eykman).

Das Chavicol bildet eine farblose, ölige, betelartig riechende, bei 237° C. siedende Flüssigkeit, deren wässerige Lösung durch Eisenchlorid blau gefärbt wird.

Massoyöl der Rinde von *Massoia aromatica* (7 Proc.) hat ein specifisches Gewicht von 1,05 bei 15° C. Es enthält 75 Proc. Eugenol: $C^{10}H^{12}O^2$. Der in Natronlauge unlösliche Theil enthält neben Pinen, Limonen und Dipenten, Safrol: $C^{10}H^{10}O^2$ (Schimmel u. Comp., Wallach).

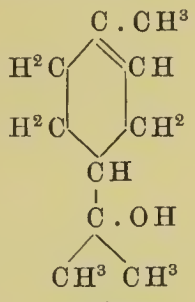
Cajeputöl, *Oleum Cajeputi.* Das Cajeputöl wird auf den Molukken durch Destillation der Blätter von *Melaleuca Leucadendron, M. Cajeputi, M. minor* und anderen zur Familie der Myrtaceen gehörenden, strauchartigen Melaleucaarten gewonnen. In Folge eines geringen Kupfergehalts, welcher theils durch die Destillationsgefässe, theils durch die zum Versand dienenden kupfernen Flaschen in das Oel gelangt, besitzt dasselbe meist eine grünliche Farbe. Durch erneute Destillation mit Wasser (vergl. *Ol. terebinth. rectif.* S. 1181) kann dasselbe leicht von Kupfer befreit und in ein farbloses Liquidum verwandelt werden. Das Cajeputöl bildet je nach dem Grad der Reinheit eine farblose oder grünliche, leicht bewegliche, schwach linksdrehende Flüssigkeit von durchdringendem, campherartigem Geruch und brennend campherartigem Geschmack. Sein specifisches Gewicht schwankt bei 15° C. zwischen 0,915 und 0,930, im Mittel beträgt es 0,925. In Alkohol von 90 Proc. löst es sich in jedem Mengenverhältniss. Mit Schwefelkohlenstoff ist es nicht klar mischbar. Das Cajeputöl enthält als überwiegenden Bestandtheil Cineol: $C^{10}H^{18}O$ (Cajeputol), eine bei 176° C. siedende, bei niederer Temperatur (— 1° C.) erstarrende, optisch inactive Flüssigkeit vom specif. Gewicht 0,930 bei 15° C., der wechselnde Mengen von Terpineol: $C^{10}H^{18}O$, und von — Pinen: $C^{10}H^{16}$, beigemischt sind (Wallach, Voiry).

Das Cineol: $C^{10}H^{18}O$, kommt sehr verbreitet in den ätherischen Oelen vor. Es bildet den Hauptbestandtheil des Wurmsamenöles (s. dort), des Cajeputöls (Cajeputol) und des Eucalyptusöls (Eucalyptol, s. S. 1197). Beim Sättigen mit trockenem Chlorwasserstoffgas liefert das erwärmte Cineol oder das erwärmte Cajeputöl krystallisirbares Dipentenchlorhydrat: $C^{10}H^{16} + 2\,HCl$. Leitet man dagegen unter Abkühlung trockenes Chlorwasserstoffgas in Cineol oder Cajeputöl, welche mit dem gleichen Volumen Ligroïn gemischt sind, ein, so scheiden sich weisse Krystalle von Cineolhydrochlorid: $C^{10}H^{18}O.HCl$, aus. Bei Berührung mit Wasser zerfällt letztere Verbindung in ihre Componenten. Bromwasserstoff erzeugt unter den gleichen Bedingungen die sehr charakteristische, bei 56 bis 57° C. schmelzende Verbindung $C^{10}H^{18}O.HBr$. Ueber das Verhalten des Cineols gegen HCl und HBr in Eisessiglösung s. S. 1183. Mit Brom vereinigt sich das mit dem gleichen Volumen Petroleumäther verdünnte und sorgfältig abgekühlte Cineol zu einem krystallinischen, wenig beständigen Dibromid $C^{10}H^{18}OBr^2$, welches beim Erhitzen mit Wasser sich in Bromwasserstoff, Wasser und Cymol spaltet. Gepulvertes Jod löst sich bei 50° C. leicht in Cineol oder in Cajeputöl (1 : 5) auf; beim Abkühlen erstarrt die Mischung zu einem Krystallbrei: $C^{10}H^{18}O.J^2$. Die gleiche Verbindung scheidet sich in grünen, metallglänzenden Kryställchen aus, wenn man Cajeputöl oder Cineol mit einer gesättigten wässerigen Jod-Jodkaliumlösung schüttelt. Letzteres Verhalten dient zur Erkennung und Abscheidung des Cineols. Dieses Jodadditionsproduct ist wenig beständig; durch alkoholische Kalilösung wird Cajeputol regenerirt (Wallach).

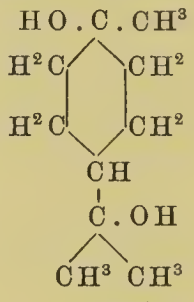
Auch mit Jodol: $C^4J^4.NH$ (siehe dort), vermag sich das Cineol zu einer krystallisirbaren Verbindung zu vereinigen. Löst man daher 0,01 bis

0,05 g Jodol durch Schütteln in 3 bis 15 Tropfen eines cineolhaltigen ätherischen Oels auf und lässt diese klare Lösung 24 Stunden lang stehen, so scheiden sich Krystalle aus, welche, nach dem Abgiessen des Oels und Abwaschen mit Petroleumäther, beim Erhitzen mit Kalilauge den Geruch nach Cineol entwickeln (Hirschsohn).

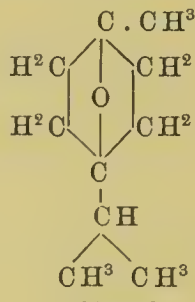
Sättigt man Cajeputol bei sorgfältiger Abkühlung mit Jodwasserstoff, so resultiren weisse Krystalle von Dipentendihydrojodid: $C^{10}H^{16} + 2HJ$, aus denen sich durch Erwärmen mit Anilin das bei 181° C. siedende Dipenten (Cajeputen): $C^{10}H^{16}$, darstellen lässt. Durch wiederholte Destillation mit Phosphorsäureanhydrid wird das Cineol ebenfalls in Dipenten: $C^{10}H^{16}$ (Cajeputen, Cinen), verwandelt. Wird Cineol mit Schwefelsäure (1 Vol. H^2SO^4, 2 Vol. H^2O) gekocht, so geht es in ein Gemisch von Terpenen: Terpinolen, Terpinen und Dipenten, über. Umgekehrt lässt sich Cineol aus Terpineol: $C^{10}H^{18}O$ (s. S. 1186), und Terpin: $C^{10}H^{20}O^2$ (s. S. 1186), durch mehrstündiges Kochen mit Phosphorsäure von 1,12 specif. Gewicht gewinnen:



Terpineol



Terpin



Cineol.

Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat liefert das Cineol Kohlensäure, Essigsäure, Oxalsäure und Cineolsäure: $C^{10}H^{16}O^5$, welche farblose, bei 196 bis 197° C. schmelzende Krystalle bildet. Durch Kochen mit Essigsäureanhydrid geht die Cineolsäure in ein bei 77 bis 78° C. schmelzendes Anhydrid $C^{10}H^{14}O^4$ über, welches bei der trockenen Destillation in CO, CO^2 und Methyl-Hexylenketon: $CH^3—CO—C^6H^{11}$ (s. S. 1178), zerfällt.

Mit dem Cajeputöl stimmt in den Eigenschaften überein das durch Destillation der Blätter von *Melaleuca viridiflora* dargestellte Niaouliöl, sowie das aus anderen Melaleucaarten erhältliche ätherische Oel. Das Gleiche gilt von dem aus *Osmitopsis asteriscoïdes* (Cap der guten Hoffnung) gewonnenen Oele.

Das Cajeputöl findet eine beschränkte Anwendung als innerliches und äusserliches Arzneimittel.

Prüfung. Die gute Beschaffenheit des Cajeputöls ergiebt sich durch das Aeussere, den Geruch, das specifische Gewicht und die leichte Löslichkeit in Alkohol von 90 Proc. Zum Nachweis des Kupfers schüttele man das Oel mit erwärmter verdünnter Salzsäure und prüfe die erzielte Lösung nach den im I. anorg. Theil, S. 929 u. f., angegebenen Methoden. Meist documentirt sich der Kupfergehalt bereits durch die röthlich-braune Färbung, welche das Cajeputöl annimmt, wenn es mit salzsäurehaltiger Ferrocyankaliumlösung geschüttelt wird.

Thymianöl.

Oleum Thymi.

Das blühende Kraut von *Thymus vulgaris* liefert bei der Destillation mit Wasserdämpfen etwa 1,5 Proc. eines rothbraunen ätherischen Oels, welches bei der Rectification farblos wird. Das rectificirte Thymianöl ist ein

farbloses, allmälig gelb werdendes, dünnflüssiges, schwach linksdrehendes Liquidum von angenehm eigenartigem Geruch und brennend campherartigem Geschmack. Sein specifisches Gewicht schwankt bei 15° C. zwischen 0,910 und 0,930. Es löst sich in $^1/_2$ bis 1 Thl. Alkohol von 90 Proc. Das mit $^1/_2$ Vol. Alkohol gemischte Thymianöl wird durch einen Tropfen Eisenchloridlösung im auffallenden Licht grünschwarz, im durchfallenden Licht braunschwarz gefärbt. Das Thymianöl ist im Wesentlichen ein Gemenge von Cymol: $C^{10}H^{14}$, und Links-Pinen (Thymen): $C^{10}H^{16}$, mit Thymol: $C^{10}H^{14}O$ (s. S. 998). Die Menge des vorhandenen Thymols ist eine sehr wechselnde; bisweilen beträgt sie nahezu die Hälfte des Thymianöls. In letzterem Fall scheidet es sich bisweilen in der Kälte daraus ab. Manche deutsche und französische Thymianöle enthalten neben Thymol auch etwas Carvacrol: $C^{10}H^{14}O$ (s. S. 1002), sowie Ester des Borneols und Linalools (Schimmel u. Comp., Labbé). Ob das Thymianöl Menthen: $C^{10}H^{18}$ (s. S. 1221), enthält, wie Labbé angiebt, ist noch zweifelhaft.

Das Thymianöl dient zur Darstellung von Thymol, sowie als Zusatz zu Linimenten, Riechpulvern etc.

Prüfung. Die gute Beschaffenheit des Thymianöls ergiebt sich durch den Geruch, das specifische Gewicht und die Löslichkeit in Alkohol: $^1/_2$ bis 1 Thl. Alkohol von 90 Proc., 3 Thln. von 80 Proc. Thymolarmes oder von Thymol befreites Oel besitzt ein niedrigeres specifisches Gewicht und giebt an Natronlauge wenig oder gar nichts ab. Der Gehalt des Thymianöls an Thymol (wenigstens 20 Proc.) lässt sich annähernd durch Schütteln desselben mit Natronlauge bestimmen (vergl. S. 1000).

Das ätherische Oel von *Thymus camphoratus* (specif. Gewicht 0,904) enthält Carvacrol: $C^{10}H^{14}O$; das ätherische Oel von *Thymus capitatus* (specif. Gewicht 0,901) enthält Pinen: $C^{10}H^{16}$, Dipenten: $C^{10}H^{16}$, Cymol: $C^{10}H^{14}$, Thymol: $C^{10}H^{14}O$, Carvacrol: $C^{10}H^{14}O$, und Borneolacetat: $C^{10}H^{17}.OC^2H^3O$ (Schimmel u. Comp.).

Monardaöl, das ätherische Oel des Krautes der nordamerikanischen Labiate *Monarda punctata*, enthält nach Schröter 50 Proc. eines linksdrehenden, gegen 176° C. siedenden Terpens: $C^{10}H^{16}$, etwa 25 Proc. Thymol: $C^{10}H^{14}O$, und 25 Proc. andere Bestandtheile, unter denen sich eine Verbindung $C^{10}H^{18}O$ befindet. Nach Kremers enthält das Monardaöl 60 Proc. Thymol: $C^{10}H^{14}O$, viel Cymol: $C^{10}H^{14}$, wenig + Limonen: $C^{10}H^{16}$, Carvacrol: $C^{10}H^{14}O$, und Linalool: $C^{10}H^{18}O$. Specif. Gewicht 0,936 bei 15° C.

Ptychotisöl, das ätherische Oel der Samen einer ostindischen Umbellifere, *Ptychotis ajowan* (Ausbeute 3 Proc.), enthält reichliche Mengen von Thymol: $C^{10}H^{14}O$, sowie Cymol: $C^{10}H^{14}$, und Terpene. Specif. Gewicht 0,900 bis 0,930 bei 15° C. (Stenhouse, Haines).

Pfefferminzöl.

Oleum Menthae piperitae.

Das getrocknete Kraut von *Mentha piperita* liefert bei der Destillation mit Wasserdämpfen $^1/_2$ bis $1^1/_2$ Proc. ätherischen Oels. Die wildwachsende Pflanze liefert nur ein sehr wenig geschätztes Oel; auch die Qualität und Quantität des aus der cultivirten Pflanze dargestellten Oels wird wesentlich beeinflusst von der Culturform derselben und von der Beschaffenheit des betreffenden Materials. So liefern z. B. die Blätter und die blühenden Zweigspitzen ein wesentlich feineres Oel, wenn vor der Destillation die Stengel und die beschädigten Blätter, sowie beigemengte Unkräuter, z. B. *Erigeron cana-*

dense und *Erechthites hieracifolia*, davon sorgfältig entfernt werden. Dies ist noch mehr der Fall, wenn die sorgfältig sortirten Blätter etc. im frischen Zustande zur Destillation gelangen. Je nach dem Ursprung und der dadurch zum Theil bedingten verschiedenen Qualität unterscheidet man im Handel englisches, amerikanisches und deutsches Pfefferminzöl. Von diesen Oelen ist das englische, und zwar besonders das Mitchamöl, das Lincolnchireöl und das Cambridgeöl, am meisten geschätzt. In Amerika wird namentlich in den Staaten Newyork, Ohio und Michigan die Pfefferminzcultur und die Pfefferminzöldestillation im grossen Maassstab betrieben. Eines besonderen Renommés erfreuen sich die Marken von Hotchkiss, Todd, Parshall und Fritzsche Brothers.

Das Pfefferminzöl bildet ein farbloses oder blassgelbliches oder blassgrünliches, dünnflüssiges Liquidum von durchdringendem, eigenartigem Pfefferminzgeruch und brennend campherartigem und gleichzeitig das Gefühl von Kälte auf der Zunge verursachendem Geschmack. Sein specifisches Gewicht schwankt bei 15° C. zwischen 0,900 und 0,910. Es löst sich in einer gleichen Menge Alkohol von 90 Proc.; mit Schwefelkohlenstoff giebt es nur eine trübe Mischung. Der polarisirte Lichtstrahl wird durch das Pfefferminzöl je nach der Handelssorte in verschieden starkem Maasse nach links abgelenkt: englisches $[\alpha]_D = -22$ bis 33°, amerikanisches $[\alpha]_D = -18$ bis 32°, deutsches $[\alpha]_D = -25$ bis 33°. Das Pfefferminzöl besteht im Wesentlichen aus einem flüssigen, verschiedene Terpene etc. enthaltenden Antheil und aus 40 bis 60 Proc. krystallisirbarem Menthacampher oder Menthol: $C^{10}H^{19}.OH$. Die Krystalle letzterer Verbindung scheiden sich bisweilen in der Kälte direct aus dem Oel, leichter noch aus den höher siedenden Antheilen desselben ab. Das japanische Pfefferminzöl, das sogenannte Pohoöl oder die Pohoessenz, welches vermuthlich aus einer Varietät von *Mentha arvensis* gewonnen wird, besteht fast nur aus Menthol. Der flüssige Antheil des Pfefferminzöls besteht aus einem Gemisch von Pinen: $C^{10}H^{16}$, Phellandren: $C^{10}H^{16}$, Links-Limonen: $C^{10}H^{16}$, Cineol: $C^{10}H^{18}O$, und Cadinen: $C^{15}H^{24}$. Die meisten Pfefferminzöle enthalten in dem flüssigen Antheil auch beträchtliche Mengen (etwa 12 Proc.) von Menthon: $C^{10}H^{18}O$ (siehe unten), und von Essigsäure- und Isovaleriansäure-Mentholäther: $C^{10}H^{19}.OC^2H^3O$ und $C^{10}H^{19}.OC^5H^{11}O$ (5 bis 12 Proc.) — Schimmel u. Comp. —.

Das amerikanische Pfefferminzöl enthält auch Spuren von Acetaldehyd, Valeriansäurealdehyd, Essigsäure und Valeriansäure, von Dimethylsulfid: $(CH^3)^2S$, und anderen Schwefelverbindungen, sowie kleine Mengen eines krystallinischen Lactons: $C^{10}H^{16}O^2$ (Power, Kleber).

Menthol: $C^{10}H^{19}.OH$.

Mentholum, Links-Menthol, Methyl-, Isopropyl-Naphtenalkohol, Hexahydrothymol.

Das Menthol, welches der Träger des Geruchs und des kühlenden Geschmacks des Pfefferminzöls ist, wird daraus, besonders aus japanischem Pfefferminzöl, durch directes Auskrystallisirenlassen in der Kälte, meist nach vorhergegangenem Abdestilliren der Terpene, gewonnen. Dasselbe bildet farblose, glänzende, prismatische, dem hexagonalen System angehörende Krystalle von pfefferminzartigem Geruch und Geschmack. Es schmilzt bei 43° C. und siedet bei 212° C. In Wasser ist es unlöslich, leicht löslich aber in Alkohol und in Aether. Seine alkoholische Lösung dreht den polarisirten

Lichtstrahl nach links. Seiner chemischen Natur nach ist das Menthol ein secundärer Alkohol (s. unten), welcher sich mit sauerstoffhaltigen Säuren zu zusammengesetzten Aethern verbindet. Die Halogenverbindungen des Phosphors, ebenso die Halogenwasserstoffsäuren führen es in die flüssigen Verbindungen $C^{10}H^{19}Cl$, $C^{10}H^{19}Br$ und $C^{10}H^{19}J$ über. Mit Phosphorsäureanhydrid oder Chlorzink destillirt, mit der zweifachen Menge $KHSO^4$ sechs bis acht Stunden lang auf 180 bis 200° C. erhitzt, oder mit concentrirter Schwefelsäure geschüttelt, geht das Menthol je nach den Versuchsbedingungen in rechts-, bezw. linksdrehendes, bei 165° C. siedendes Menthen: $C^{10}H^{18}$, über. Letztere Verbindung, welche nicht mehr pfefferminzartig riecht, liefert bei der Behandlung mit Brom ein Di- und ein Tetrabromid: $C^{10}H^{18}Br^2$ und $C^{10}H^{18}Br^4$, welche beim Erhitzen Bromwasserstoff und ein Terpen $C^{10}H^{16}$, bezw. Cymol: $C^{10}H^{14}$, liefern. Durch Einwirkung von Amylnitrit und Salzsäure (s. S. 1182) geht das Menthen in ein bei 113° C. schmelzendes Nitrosochlorid: $C^{10}H^{18}$. NOCl, über.

Wird das Menthol vorsichtig mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure oxydirt, so geht es in seiner Eigenschaft als secundärer Alkohol in ein Keton, das Menthon: $C^{10}H^{18}O$, über, welches je nach den Versuchsbedingungen eine linksdrehende, rechtsdrehende oder optisch inactive Flüssigkeit, von schwach pfefferminzartigem Geruch bildet. Das Menthon siedet bei 207° C. und hat bei 20° ein specifisches Gewicht von 0,896. Durch Einwirkung von Brom in Chloroformlösung geht das Menthon in das bei 80° C. schmelzende Dibrommenthon: $C^{10}H^{16}Br^2O$, über, welches durch Abspaltung von 2 HBr in Thymol: $C^{10}H^{14}O$, verwandelt werden kann. In seiner Eigenschaft als Keton verbindet sich das Menthon mit Hydroxylamin zu Menthonoxim: $C^{10}H^{18}N.OH$. Das Rechts-Menthonoxim ist flüssig, das Links-Menthonoxim schmilzt bei 58° C.; durch Reduction (Natrium in alkoholischer Lösung) gehen diese Oxime in Rechts- und Links-Menthylamin: $C^{10}H^{19}.NH^2$, über; stark basische, bei 205° C. siedende Flüssigkeiten. Durch Natriumamalgam wird das — Menthon wieder in — Menthol verwandelt. Da sich — Menthon in den meisten Pfefferminzölen in beträchtlicher Menge findet, so lassen sich dieselben an Menthol anreichern und hierdurch im Geruch und Geschmack verbessern, wenn man deren ätherische Lösung mit Natrium und wenig Wasser behandelt: künstliches Menthol —.

Wird Natrium in ätherischer Lösung mit Menthon in Reaction versetzt, so entstehen gleiche Molecüle Menthonnatrium und Mentholnatrium:

$$2\,C^{10}H^{18}O + 2\,Na = C^{10}H^{17}NaO + C^{10}H^{19}NaO.$$

Schüttelt man alsdann die ätherische Lösung dieser Natriumverbindungen mit Wasser, so werden sie derartig zersetzt, dass in dem Aether ein Gemisch gleicher Molecüle Menthon und Menthol verbleibt:

$$C^{10}H^{17}NaO + C^{10}H^{19}NaO + 2\,H^2O = C^{10}H^{18}O + C^{10}H^{20}O + 2\,NaOH.$$

Wird zu der wieder entwässerten ätherischen Lösung dann von Neuem dieselbe Menge Natrium zugefügt, so verwandelt sich zunächst das vorhandene Menthon wieder in Mentholnatrium und Menthonnatrium. Unterstützt man jedoch die Einwirkung des Natriums durch Wärme, so wird aus dem gleichzeitig vorhandenen Menthol durch das noch unverändert gebliebene Natrium Wasserstoff entwickelt, welcher dann das Menthonnatrium ebenfalls in Mentholnatrium verwandelt:

$$2\,C^{10}H^{20}O + 2\,Na = 2\,C^{10}H^{19}NaO + 2\,H$$
$$C^{10}H^{17}NaO + 2\,H = C^{10}H^{19}NaO.$$

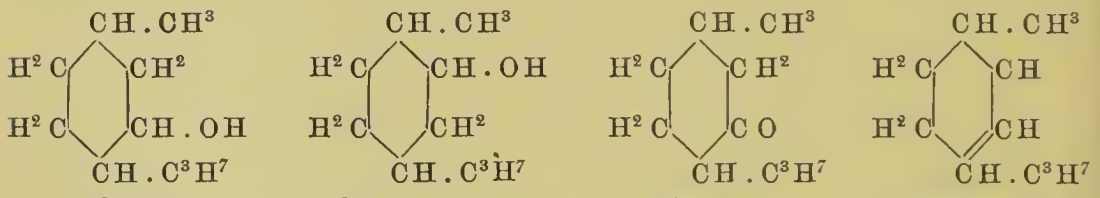
Auf erneuten Zusatz von Wasser resultirt dann eine ätherische Lösung von reinem Menthol.

Mischungen von Menthon mit mindestens dem gleichen Gewicht Menthol, wie dieselben in den zur Verarbeitung auf Menthol gelangenden Pfefferminzölen vorliegen, lassen sich somit auf letztere Weise direct durch einmalige Behandlung mit einer theoretischen Menge von Natrium vollständig in Menthol verwandeln (E. Beckmann).

Durch Oxydation mit 4procentiger Kaliumpermanganatlösung bei gewöhnlicher Temperatur geht das Menthon in β-Methyladipinsäure: $C^7H^{12}O^4$, über; farblose, bei 88 bis 89° C. schmelzende Krystalle.

Isomer mit dem Menthol ist das flüssige Tetrahydrocarveol: $C^{10}H^{19}.OH$ (s. S. 1002), Carvomenthol, welches durch Oxydation mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure in das ketonartige, mit dem Menthon isomere Carvomenthon: $C^{10}H^{18}O$, Tetrahydrocarvol, übergeht. Das Carvomenthon ist eine schwach kümmelartig riechende Flüssigkeit, die bei 222 bis 223° C. siedet.

Das Menthon steht zu dem Menthol in derselben Beziehung wie der Laurineencampher zum Borneocampher, nämlich in der eines Ketons zum secundären Alkohol:



Menthol Carvomenthol Menthon Menthen.

Das aus amerikanischem Pfefferminzöl, besonders von A. M. Todd in Nottawa, gewonnene Menthol wird auch als Pipmenthol bezeichnet.

Wird das Pfefferminzöl mit wenig concentrirter Schwefelsäure oder mit Chloral oder Chloralhydrat, namentlich salzsäurehaltigem, zusammengebracht, so tritt eine roth-violette Färbung auf (Jehn). Durch eine sehr geringe Menge Salpetersäure (50 Tropfen Oel, 1 Tropfen Salpetersäure) färbt es sich allmälig grün bis blaugrün. Mit dem Alter und bei längerer Aufbewahrung im Licht verliert das Pfefferminzöl die Fähigkeit, jene Farbenerscheinung hervorzurufen. Versetzt man 1 ccm Eisessig mit 5 Tropfen Pfefferminzöl, so tritt bei gelindem Erwärmen oder nach längerem Stehen an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur eine intensiv blaue Färbung auf; im reflectirten Licht erscheint diese Lösung blutroth. Japanisches Pfefferminzöl zeigt diese, durch einen in dem Pfefferminzöl enthaltenen, flüchtigen, nicht näher bekannten Körper verursachte Reaction nicht (Flückiger). Gegen Salicylsäure und gegen Carbolsäure verhält sich das Pfefferminzöl in ähnlicher Weise. Wird die Lösung von 1 ccm Pfefferminzöl in 5 ccm Alkohol mit 0,5 g Zucker und 1 ccm Salzsäure erwärmt, so tritt eine blaue, violette oder blaugrüne Färbung ein (Ihl).

Das Pfefferminzöl dient als innerliches Arzneimittel, sowie zur Herstellung von Pfefferminztabletten, von Liqueuren, von Zahn- und Riechmitteln etc.

Die Reinheit des zur Herstellung der „Migrainestifte“ verwendeten Menthols ergiebt sich durch das Aeussere, den Geruch, die Flüchtigkeit, den Schmelzpunkt, den Siedepunkt und die neutrale Reaction. Thymol würde durch das Verhalten seiner Sulfosäure gegen Eisenchlorid, sowie durch seine sonstigen Reactionen (s. S. 999) leicht nachweisbar sein.

Prüfung. Die meisten Anhaltspunkte für die Beurtheilung des Werths eines Pfefferminzöls liefert ein Vergleich des daraus dargestellten Oelzuckers (s. S. 1165) bezüglich des Geruches und Geschmackes mit Oelzucker, welcher aus einem entsprechenden, notorisch echten Oel bereitet wurde. Einen weiteren

Anhalt liefert das Aeussere, das specifische Gewicht und die leichte Löslichkeit in Alkohol von 90 Proc. (1 : 1). Jod löst sich in dem echten Oel ohne jede Einwirkung schnell auf. Ueber die allgemeinen Prüfungsmethoden siehe S. 1163 u. f.

Gutes, nicht von Menthol befreites Pfefferminzöl kennzeichnet sich nach Schimmel u. Comp. durch folgendes Verhalten: Man fülle ein trockenes Reagensgläschen fast vollständig mit dem zu prüfenden Pfefferminzöl und stelle dasselbe in eine aus gleichen Theilen Schnee und Kochsalz hergestellte Kältemischung. Ist das Oel rein, so wird es nach 10 bis 15 Minuten dick und undurchsichtig. Fügt man hierauf einige Kryställchen von Menthol zu, so verwandelt sich das Oel in kurzer Zeit in eine krystallinische Masse. Bleibt dagegen das Oel oder ein Theil davon flüssig, so kann man annehmen, dass ein Theil oder der Gesammtgehalt von Menthol bereits daraus entfernt ist.

Um das Menthol im Pfefferminzöl annähernd quantitativ zu bestimmen, kocht man zur Verseifung der Mentholester 20 g desselben mit 30 ccm alkoholischer Normal-Kalilauge in einem mit Rückflusskühler versehenen Kölbchen eine Stunde lang und titrirt nach dem Erkalten die nicht verbrauchte Kalilauge mit $^1/_2$-Normal-Salzsäure, unter Anwendung von Phenolphtaleïn als Indicator, zurück (vergl. S. 635). Jedes Cubikcentimeter der zur Verseifung gebrauchten Normal-Kalilauge entspricht 0,156 g Menthol, welches als Ester in dem Pfefferminzöl enthalten war (*E*).

Das verseifte Pfefferminzöl wird hierauf wiederholt mit viel Wasser ausgewaschen, dann eine Stunde lang mit dem gleichen Volum Essigsäureanhydrid und 2 g wasserfreien Natriumacetats in einem Kölbchen gekocht, in dessen Oeffnung ein als Rückflusskühler wirkendes langes Rohr eingepasst ist. Nach dem Erkalten wird das acetylirte Oel wiederholt mit Wasser und verdünnter Sodalösung gewaschen, alsdann über Chlorcalcium getrocknet und filtrirt. 8 bis 10 g (genau gewogen) dieses acetylirten Oels werden hierauf, wie oben angegeben, mit 50 ccm alkoholischer Normal-Kalilauge verseift und das hierzu nicht verbrauchte Alkali durch Rücktitration mit $^1/_2$-Normal-Salzsäure ermittelt.

Da jedes, für letztere Verseifung verbrauchte Cubikcentimeter Normal-Kalilauge 0,156 g Menthol, bezüglich 0,198 g Mentholacetat entspricht, so muss, um den Procentgehalt an Menthol in dem ursprünglichen (nicht acetylirten, aber von Estern befreiten) Oele zu ermitteln, für jedes, für letztere Verseifung verbrauchte Cubikcentimeter Normal-Kalilauge 0,042 g (0,198 — 0,156) von der Menge des angewendeten acetylirten Oels in Abzug gebracht werden.

Hätten z. B. 10 g acetylirten Oels 30 ccm Normal-Kalilauge zur Verseifung erfordert, so ergiebt sich der gesammte Gehalt (*G*) an Menthol (frei und als Ester vorhanden) als

$$G = \frac{30 \times 15{,}6}{10 - (30 \times 0{,}042)} = 53{,}5 \text{ Proc.}$$

Der Gehalt an freiem Menthol würde sich alsdann aus der Differenz der Procente *G* und der Procente *E* (s. oben) ergeben.

Die Gegenwart von Erigeronöl kennzeichnet sich im Pfefferminzöl durch den weniger feinen Geruch und Geschmack (vergl. oben), sowie auch durch die Verminderung der Löslichkeit in Alkohol von 85 Proc., in welchem sich reines Pfefferminzöl 1 : 1 auflöst. Bei Gegenwart von 8 bis 13 Proc. Erigeronöl soll nach Vigier und Cloëz in der Kälte durch starke Kalilauge eine orangerothe Färbung hervorgerufen werden.

Krauseminzöl, *Oleum Menthae crispae.* Die krausblätterigen Formen der Minze, besonders die Blätter von *Mentha crispa*, einer Culturform von

Mentha aquatica, liefern bei der Destillation mit Wasserdämpfen etwa 1,4 Proc. eines ätherischen Oels, welches in physikalischer und in chemischer Beziehung sich wesentlich von dem der *Mentha piperita* unterscheidet. Es bildet ein blassgelbes oder grünlich-gelbes, dünnflüssiges, stark linksdrehendes Liquidum von eigenartigem Geruch und brennendem, aromatischem Geschmack. Sein specifisches Gewicht schwankt bei 15° C. zwischen 0,920 und 0,940, gewöhnlich beträgt es 0,925. Es löst sich in Alkohol von 90 Proc. in jedem Mengenverhältniss. Das Krauseminzöl enthält etwa 30 Proc. Links-Carvol: $C^{10}H^{14}O$ (s. S. 1002). Ausser — Carvol enthält es linksdrehende Terpene, anscheinend — Limonen und — Pinen (Power).

Gegen wenig Salpetersäure und gegen Eisessig verhält sich das Krauseminzöl ähnlich wie das Pfefferminzöl, siehe S. 1222.

Das Krauseminzöl findet als äusserliches Arzneimittel eine beschränkte arzneiliche Anwendung.

Die Reinheit des Krauseminzöls ergiebt sich durch das Aeussere, das specifische Gewicht, den Geruch und die leichte Löslichkeit in Alkohol von 90 Proc.

Das ätherische Oel der *Mentha viridis*, welche in England und Amerika unter dem Namen *Spearmint* angebaut wird, enthält ebenfalls — Carvol: $C^{10}H^{14}O$. Auch in seinen sonstigen Eigenschaften zeigt es eine grosse Uebereinstimmung mit dem Krauseminzöl.

Das schwach linksdrehende ätherische Oel der *Mentha aquatica* (Ausbeute 0,34 Proc.) besitzt bei 15° C. ein specifisches Gewicht von 0,880; das der *Mentha arvensis* von 0,857 bei 15° C.; das der *Mentha canadensis* von 0,943 bei 15° C. (Schimmel u. Comp.). Das russische Krauseminzöl hat ein specifisches Gewicht von 0,883 bis 885. Dasselbe zeigt nur einen schwachen Krauseminzgeruch. Es enthält nur 5 bis 10 Proc. — Carvol, dagegen 50 bis 60 Proc. — Linalool: $C^{10}H^{17}.OH$, sowie 20 Proc. Cineol: $C^{10}H^{18}O$.

Das Poleyöl, *Oleum Menthae Pulegii*, welches durch Destillation der Blätter von *Mentha Pulegium* gewonnen wird, ist ein farbloses oder blassgelbliches, pfefferminzartig riechendes und schmeckendes, rechtsdrehendes Liquidum von 0,930 bis 0,950 specif. Gewicht bei 15° C. Es löst sich in Alkohol von 90 Proc. in jedem Mengenverhältniss. Dasselbe besteht aus einem Gemisch von Terpenen mit etwa 80 Proc. Pulegon: $C^{10}H^{16}O$ (Beckmann, Pleissner).

Das Pulegon: $C^{10}H^{16}O$, ist ein rechtsdrehendes, bei 221 bis 222° C. siedendes Liquidum von Ketoncharakter. Specif. Gewicht 0,9323 bei 20° C. Mit Hydroxylamin verbindet es sich zu dem in farblosen, bei 118 bis 119° C. schmelzenden Nadeln krystallisirenden Oxim $C^{10}H^{16}.NOH$. Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat liefert es Aceton und β-Methyladipinsäure: $C^7H^{12}O^4$ (s. S. 1222). Durch Reduction mit Natrium in alkoholischer Lösung geht das Pulegon, je nach den Versuchsbedingungen, in Pulegol: $C^{10}H^{17}.OH$, Menthon: $C^{10}H^{18}O$ und Menthol: $C^{10}H^{19}.OH$, über. Beim Erhitzen mit Wasser auf 250° C. oder durch Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure wird das Pulegon in Aceton und Methylhexanon: $C^7H^{12}O$, ein bei 169° C. siedendes, ringförmiges Keton gespalten (Wallach).

Künstlich lässt sich das Pulegon erhalten, indem man durch Condensation von Citronellal (s. S. 1177) und Essigsäureanhydrid zunächst Isopulegol: $C^{10}H^{17}.OH$, darstellt, letzteres zu Isopulegon: $C^{10}H^{16}O$, oxydirt und dieses längere Zeit mit Barytwasser schüttelt (Tiemann).

Von Poleyölen finden sich vier Sorten im Handel, die als französisches, algerisches, amerikanisches und spanisches unterschieden werden. Bezüglich der Qualität scheint letzterem der Vorzug zu gebühren.

Ueber die Herkunft der einzelnen Sorten ist in botanischer Beziehung wenig bekannt. Nach E. Kremers scheint es sich im Wesentlichen um drei Pflanzengattungen zu handeln, die das Poleyöl des Handels liefern:

1. *Pulegium micranthum*, in den russischen Steppen heimisch, liefert ein ätherisches Oel von 0,932 specif. Gewicht, welches bei 202° C. zu sieden beginnt und bei 207° C. constant siedet; 2. *Mentha pulegium*, in Europa verbreitet, giebt ein Oel vom specif. Gewicht 0,937, und 3. *Hedeoma pulegioides*, in den Vereinigten Staaten und in Canada heimisch, giebt ein zwischen 150 und 250° C. siedendes Oel vom specif. Gewicht 0,940.

Das rectificirte spanische Poleyöl hat ein specifisches Gewicht von 0,945 bei 15° C.; es siedet zwischen 180 und 230° C. Zwischen 220 und 230° C. gehen etwa 80 Proc. davon über (Schimmel).

Das Melissenöl, *Oleum Melissae*, ist in geringer Menge (0,1 Proc.) in dem blühenden Kraut von *Melissa officinalis* enthalten. Es ist ein blassgelbliches Liquidum von angenehm citronenartigem Geruch und brennend aromatischem Geschmack. Sein specifisches Gewicht beträgt bei 12° C. 0,894. Es löst sich in Alkohol von 90 Proc. in jedem Mengenverhältniss. Ausser Terpenen enthält es Citronellaldehyd: $C^{10}H^{18}O$ (s. S. 1177) und Citral: $C^{10}H^{16}O$ (s. S. 1178). Das Melissenöl des Handels ist kein reines Product, sondern ein über Melissenkraut destillirtes Citronenöl oder Citronellaöl (Schimmel u. Comp.).

Salbeiöl, *Oleum Salviae*, aus dem blühenden Kraut von *Salvia officinalis* dargestellt (Ausbeute 1,5 Proc.), bildet ein grünlich-gelbes Liquidum von angenehmem, eigenartigem Geruch und aromatischem, etwas scharfem Geschmack. Sein specifisches Gewicht schwankt bei 15° C. zwischen 0,915 und 0,925. Rechtsdrehend. In Alkohol von 90 Proc. löst es sich in jedem Mengenverhältniss. Dasselbe enthält Pinen: $C^{10}H^{16}$, bei 156° C. siedend, Cineol: $C^{10}H^{18}O$, bei 176° C. siedend (s. S. 1217), Thujon: $C^{10}H^{16}O$ (Salviol), bei 200° C. siedend (s. dort), ein gegen 260° C. siedendes Sesquiterpen der Formel $C^{15}H^{24}$, und einen krystallisirbaren, mit dem Borneol identischen, jedoch fast inactiven Bestandtheil: $C^{10}H^{18}O$ (Muir, Wallach, Schimmel u. Comp.).

Das Basilicumöl, aus dem frischen, blühenden Kraut von *Ocymum Basilicum* (0,03 Proc.) darstellbar, ist ein gelblich-grünes, eigenartig riechendes Liquidum von 0,918 bis 0,928 specif. Gewicht bei 15° C. Das trockene Basilicumkraut liefert 1,5 Proc. Oel. Nach Bonastre soll es beim Aufbewahren fast ganz zu einem krystallisirbaren Hydrat $C^{10}H^{16} + 3H^2O$ erstarren, welches vielleicht identisch ist mit dem Terpinhydrat. Bertram und Walbaum fanden im deutschen Basilicumöl Cineol: $C^{10}H^{18}O$ (siehe S. 1217), Estragol: $C^{10}H^{12}O$ (s. S. 1211) und Linalool: $C^{10}H^{18}O$, im Basilicumöl von Réunion + Pinen: $C^{10}H^{16}$, Cineol: $C^{10}H^{18}O$, Campher: $C^{10}H^{16}O$, und Estragol: $C^{10}H^{12}O$.

Ivaöl, durch Destillation des vor der Blüthe gesammelten Krauts von *Achillea moschata* darstellbar (Ausbeute 0,4 Proc.), ist ein bläulich-grünes Liquidum von eigenthümlichem, angenehmem Geruch und einem an Pfefferminz erinnernden Geschmack. Sein specifisches Gewicht beträgt bei 15° C. 0,9346. Die Hauptmenge desselben destillirt zwischen 180 und 210° C. über. Es besteht im Wesentlichen aus Ivaol: $C^{12}H^{20}O$, gemengt mit Cineol: $C^{10}H^{18}O$, und anderen sauerstoffhaltigen Körpern (v. Planta, Schimmel u. Comp.).

Schafgarbenöl. Das ätherische Oel von *Achillea millefolium* (Ausbeute 0,05 bis 0,12 Proc.) ist ein blaugefärbtes Liquidum von 0,910 bis 0,920

specif. Gewicht bei 15° C.; das Gleiche gilt von dem ätherischen Oel von *Achillea coronopifolia*, dessen specif. Gewicht 0,924 bei 15° C. beträgt. Das Schafgarbenöl enthält Cineol: $C^{10}H^{18}O$ (Schimmel u. Comp.).

Thujaöl ist in den Blättern und Zweigspitzen von *Thuja occidentalis* (etwa 1 Proc.) enthalten. Es ist ein farbloses oder grünlich-gelbes, scharf campherartig riechendes und schmeckendes Liquidum von 0,918 specif. Gewicht bei 15° C. Es siedet im Wesentlichen zwischen 180 und 210° C. In Alkohol ist es leicht löslich. Es besteht aus 10 Proc. des bei 159 bis 161° C. siedenden + Pinens: $C^{10}H^{16}$, 60 bis 70 Proc. Links-Fenchon: $C^{10}H^{16}O$, vom Siedepunkt 192 bis 194° C. und 20 bis 30 Proc. Thujon: $C^{10}H^{16}O$ (Jahns, Wallach).

Das Links-Fenchon ist dem Rechts-Fenchon (s. S. 1210), bis auf das Drehungsvermögen, sehr ähnlich. Hydroxylamin führt das l-Fenchon in ein bei 164° C. schmelzendes l-Fenchonoxim: $C^{10}H^{16}N.OH$, Natrium (in alkoholischer Lösung) in Rechts-Fenchylalkohol: $C^{10}H^{17}.OH$, vom Schmelzp. 45° C. über.

Thujon: $C^{10}H^{16}O$ (Salviol, Tannacetol, Absinthol), findet sich in rechtsdrehender Form im Salbei-, Thuja-, Wermuth- und Rainfarnöl, sowie im Oel von *Artemisia Barellieri*. Das Thujon ist ein farbloses, angenehm riechendes Liquidum von Ketoncharakter, welches gegen 200° C. siedet. Specif. Gewicht 0,9126 bei 20° C. Mit $NaHSO^3$ liefert es eine krystallisirbare Verbindung, mit Hülfe deren es aus den betreffenden Oelen isolirt werden kann. Hydroxylamin führt es in das bei 54° C. schmelzende Oxim $C^{10}H^{16}:N.OH$ über. Durch 24stündiges Erhitzen auf 280° C. geht das Thujon in das damit isomere Carvotannaceton: $C^{10}H^{16}O$, über, eine kümmelartig riechende, bei 228° C. siedende Flüssigkeit. Durch Reduction wird das Thujon in den secundären Thujylalkohol: $C^{10}H^{17}.OH$, vom Siedep. 92,5° C. bei 13 mm Druck verwandelt. Durch Oxydation mit verdünnter Kaliumpermanganatlösung wird das Thujon in zwei isomere Ketonsäuren, α- und β-Thujaketoncarbonsäure: $C^{10}H^{16}O^3$ (Tannacetketocarbonsäuren), vom Schmelzp. 74 und 78° C. übergeführt. Beim Erhitzen geht die α-Säure in die β-Säure über. Brom verwandelt diese Ketonsäuren in alkoholischer Lösung in Tannacetogendicarbonsäure: $C^9H^{14}O^4$ (s. S. 1202) — Wallach, Semmler —.

Isothujon: $C^{10}H^{16}O$, entsteht aus Thujon beim Erwärmen mit alkoholischer Schwefelsäure. Dasselbe siedet bei 231° C. Durch Reduction wird es in flüssiges Thujamenthol: $C^{10}H^{19}.OH$, verwandelt; Siedep. 211 bis 212° C.

Thujen: $C^{10}H^{16}$ (Tannaceten), ist ein eigenartiges, bei 60 bis 63° C. (14 mm Druck) siedendes Terpen, welches beim Erhitzen von salzsaurem Thujonoxim (s. oben) entsteht (Wallach).

Buccoblätteröl. Die runden Buccoblätter (*Barosma betulina*) liefern bei der Destillation mit Wasserdämpfen 1 Proc. ätherischen Oels. Dasselbe enthält 20 Proc. des aldehyd- und phenolartigen, in Natronlauge löslichen Diosphenols: $C^{10}H^{16}O^2$, Oxycampher, und etwa 80 Proc. eines optisch inactiven, pfefferminzartig riechenden, bei 205 bis 210° C. siedenden Oels der Formel $C^{10}H^{18}O$. Das Diosphenol krystallisirt in farblosen, sublimirbaren, bei 83° C. schmelzenden Prismen. Es siedet unter theilweiser Zersetzung bei 233° C. Wird durch Eisenchlorid grün gefärbt. Durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge geht das Diosphenol in die mit Wasserdämpfen flüchtige, in Wasser schwer lösliche, bei 96 bis 97° C. schmelzende Diolsäure: $C^{10}H^{18}O^3 + H^2O$, über. Durch Natriumamalgam wird es in alkoholischer Lösung zum Theil in den bei 159° C. schmelzenden Diolalkohol: $C^{10}H^{18}O^2$, ver-

wandelt. Mit Hydroxylamin liefert das Diosphenol ein bei 156° C. schmelzendes Oxim: $C^{10}H^{16}O:N.OH$ (Flückiger, Spica, Shimoyama, Kondakow).

Dem Buccoblätteröl ähnlich ist das aus den Blättern von *Diosma* oder *Barosma crenulata* und *serratifolia* darstellbare ätherische Oel.

Patchouliöl. Aus den Blättern und Zweigen von *Pogostemon Patchouli* werden bei der Destillation mit Wasserdämpfen etwa $1^1/_2$ bis 4 Proc. eines dickflüssigen, gelblich-braunen, durchdringend riechenden, linksdrehenden Oels gewonnen. Dasselbe besteht aus dem bei 274 bis 275° C. siedenden Cadinen: $C^{15}H^{24}$, und aus einem in der Kälte sich abscheidenden Stearopten: $C^{15}H^{26}O$, Patchoulicamphor. Letzterer krystallisirt in hexagonalen, bei 55° C. schmelzenden Prismen, welche durch Chlorzink, Chlorwasserstoff etc. in einen flüssigen, bei 254 bis 255° C. siedenden Kohlenwasserstoff $C^{15}H^{24}$ — Patchoulen — verwandelt werden. Die höchstsiedenden Antheile des Patchouliöls enthalten einen blaugefärbten Bestandtheil (s. Chamillenöl). Das Patchouliöl dient zur Herstellung von Parfüms (Wallach).

Dem Patchouliöl ähnelt im Geruch das Dilemblätteröl (Java). Es ist ein gelblich-grünes, ziemlich dickflüssiges Oel, welches bei 250 bis 300° C. siedet; specif. Gewicht 0,960 (Schimmel).

Maticoöl, aus den Maticoblättern (von *Piper angustifolium* oder *P. asperifolium*) darstellbar (2,4 Proc.), ist ein dickflüssiges, blassgrünes, stark riechendes, campherartig schmeckendes, schwach rechtsdrehendes Liquidum vom specif. Gewicht 0,93 bis 1,06. Der grösste Theil des Oels geht bei 200° C. über. Beim Abkühlen des Oels, ebenso aus dem Rückstand, scheiden sich hexagonale, bei 94° C. schmelzende Krystalle von Maticocampher: $C^{12}H^{20}O$, aus. Concentrirte Salzsäure ruft eine violette, dann blaue und endlich grüne Färbung hervor. Durch Schwefelsäure und Salpetersäure wird derselbe zunächst gelb, dann grün und endlich schön blau gefärbt (Kügler). Einige Arten von Maticoblättern enthalten Asaron: $C^{12}H^{16}O^3$ (s. dort).

Gaultheriaöl, Wintergrünöl, *Oleum Gaultheriae*, ist in allen Theilen, besonders in den Blättern (2 Proc.) und den Blüthen der in Nordamerika (New-Jersey) heimischen Ericacee *Gaultheria procumbens* enthalten. Es ist ein farbloses, allmälig röthlich werdendes, schwach linksdrehendes, dickflüssiges Oel von eigenthümlichem, angenehmem Geruch. Sein specifisches Gewicht beträgt bei 15° C. 1,177. Es ist eines der specifisch schwersten ätherischen Oele. Das Gaultheriaöl besteht nach Cahours und Procter aus 10 Proc. eines bei 160° C. siedenden Terpens $C^{10}H^{16}$ (Gaultherylen) und aus 90 Proc. und mehr Salicylsäure-Methyläther (s. S. 1074). Power und Kleber fanden in dem Gaultheriaöl 99 Proc. Salicylsäure-Methyläther; der Rest enthielt eine geringe Menge eines bei 65,5° C. schmelzenden Kohlenwasserstoffs $C^{30}H^{62}$, sowie anderer Stoffe von keton- und alkoholartigem Charakter.

Das Gaultheriaöl des Handels wird gegenwärtig meist aus den Blättern und der Rinde von *Betula lenta, Sweet birch*, oder auf künstlichem Wege (siehe S. 1074) dargestellt. Das ätherische Oel von *Betula lenta*, welches als das Spaltungsproduct eines Glycosides, des Gaultherins (s. dort), auftritt, zeigt bei 15° C. ein specif. Gewicht 1,1819, das künstliche Gaultheriaöl 1,180 bei 15° C. Beide sind optisch inactiv.

Das Gaultheriaöl dient zum Parfümiren von Genussmitteln, Seifen, Mundwässern etc. Zuweilen kommt es mit Sassafrasöl verfälscht im Handel vor. Letzteres lässt sich durch das niedrigere specifische Gewicht und durch das Verhalten gegen Salpetersäure erkennen. Echtes Gaultheriaöl wird beim Schütteln mit der gleichen Menge Salpetersäure von 1,35 specif. Gewicht

nicht gefärbt, wogegen Sassafrasöl sich damit intensiv roth färbt und alsbald verharzt.

Ilang-Ilangöl, Canangaöl, Ylang-Ylangöl, Alanguilan (*Oleum Anonae s. Unonae*), wird aus den Blüthen der in Südasien heimischen *Cananga odorata* gewonnen. Dasselbe ist ein stark linksdrehendes, angenehm riechendes Liquidum von 0,940 bis 0,955 specif. Gewicht bei 15° C. Dasselbe enthält neben Cadinen: $C^{15}H^{24}$, —Linalool: $C^{10}H^{18}O$, und Geraniol: $C^{10}H^{18}O$ (s. dort), sowie Aether der Benzoësäure und der Essigsäure des Linalools und Geraniols. Auch kleine Mengen des Methyläthers des Parakresols: $CH^3.C^6H^4.OCH^3$, vom Siedep. 175° C., sowie eines bei 138° C. schmelzenden Stearoptens sind in dem Ilang-Ilangöl enthalten (Reychler, Schimmel u. Comp.). Das Ilang-Ilangöl findet wegen seines angenehmen Geruchs Anwendung zur Herstellung feiner Parfüms. Bei der Destillation der Canangablüthen mit Wasserdämpfen werden häufig die zuerst übergehenden, besonders wohlriechenden Oelantheile gesondert und als eigentliches Ilang-Ilangöl bezeichnet, während das Gesammtdestillat oder die später übergehenden Oelantheile als Canangaöl in den Handel kommen.

Chamillenöl. Kamillenöl, *Oleum Chamomillae.* Die frisch getrockneten Blüthen von *Matricaria Chamomilla* liefern bei der Destillation mit Wasserdämpfen etwa 0,25 Proc. ätherischen Oels. Noch geringer ist die Ausbeute aus Chamillen, welche längere Zeit aufbewahrt sind. Das Chamillenöl bildet ein intensiv blau gefärbtes, ziemlich dickflüssiges Liquidum von starkem Chamillengeruch und bitterlich gewürzhaftem Geschmack. Sein specifisches Gewicht beträgt bei 15° C. 0,930 bis 0,940. Es löst sich in 8 Thln. Alkohol von 90 Proc. Bei 0° wird es sehr dickflüssig, um bei noch niedrigerer Temperatur, in Folge seines Gehaltes an paraffinartigen Stoffen (Anthemin), ganz zu einer butterartigen Masse zu erstarren. Durch Einwirkung von Luft und Licht erleidet es ziemlich rasch eine Veränderung, indem es sich zunächst grün, dann braun färbt und schliesslich verharzt. Auch Salpetersäure, sowie eine alkoholische Lösung von Kalihydrat bräunen das Chamillenöl, namentlich in der Wärme. Das Chamillenöl besteht nach Kachler aus einem farblosen, stark nach Chamillen riechenden, bei 150 bis 165° C. siedenden Oel: $C^{10}H^{16}O$, einem gegen 250° C. siedenden, ebenfalls farblosen Sesquiterpen: $C^{15}H^{24}$, einem zwischen 270 und 300° C. übergehenden, tief azurblau gefärbten, dickflüssigen Oel $C^{30}H^{48}O^3$, und dickflüssigen, zum Theil harzartigen, über 300° C. siedenden, nicht näher studirten Producten. Durch Kalium wird der tief blau gefärbte Antheil des Chamillenöls $C^{30}H^{48}O^3$ in einen farblosen, bei 254° C. siedenden Kohlenwasserstoff $C^{30}H^{48}$ verwandelt. Bei der Behandlung des blauen Oels mit Phosphorsäureanhydrid resultirt daraus durch Wasserabspaltung ein farbloses, krautartig riechendes Liquidum von der Formel $(C^{10}H^{14})^n$. Der blaugefärbte Antheil des Chamillenöls, Azulen, ist identisch mit einem Oel, welches neben anderen Producten bei der trockenen Destillation des Galbanumharzes (s. dort) gebildet wird. Das Gleiche gilt von den blaugefärbten Bestandtheilen der Oele von *Achillea millefolium, Artemisia Absynthium, Ferula Sumbul* (Ausbeute 0,3 Proc.), *Nectandra Pechury, Pogostemon Patschouli, Valeriana officinalis, Pimpinella nigra* (Ausbeute 0,025 Proc.), *Asa foetida, Resina guajaci peruv.* etc.

Die sämmtlichen Fractionen des Chamillenöls enthalten, vermuthlich in Folge Zersetzung eines darin enthaltenen zusammengesetzten Aethers, eine geringe Menge von Caprinsäure: $C^{10}H^{20}O^2$, die ihnen durch Schütteln mit verdünnter Kalilauge entzogen werden kann. Das bei der Darstellung des Chamillenöles mit übergehende Wasser enthält etwas Propionsäure: $C^3H^6O^2$. Petroleumäther entzieht den Chamillen das auch in dem Chamillenöl ent-

haltene Anthemin: $C^{18}H^{36}$; feine, in Wasser unlösliche, in Alkohol und Aether lösliche, bei 63 bis 64° C. schmelzende Nadeln.

Das Chamillenöl findet eine sehr beschränkte arzneiliche Anwendung. Die gute Beschaffenheit desselben ergiebt sich durch die Farbe, den Geruch, die Dickflüssigkeit, das specifische Gewicht und die Löslichkeit in 8 Thln. Alkohol von 90 Proc.

Das römische Chamillenöl, dargestellt aus den Blüthen von *Anthemis nobilis* (0,7 bis 1 Proc.), bildet ein blaugrün gefärbtes, dünnflüssiges Liquidum von 0,905 bis 0,915 specif. Gewicht bei 15° C. Dasselbe besteht im Wesentlichen aus einem Gemisch von Butyl-, Amyl- und Hexyläthern der Isobuttersäure, Angelicasäure und vielleicht auch der Methylcrotonsäure mit einer öligen, campherartig riechenden, bei 213,5 bis 214,5° C. siedenden Flüssigkeit $C^{10}H^{16}O$, dem Anthemol (Fittig, Kopp, Koebig).

Absynthöl, Wermuthöl, *Oleum Absynthii*, wird aus dem blühenden Kraut von *Artemisia Absynthium* dargestellt (Ausbeute etwa 0,4 Proc.). Das aus dem frischen Kraut erhaltene Oel ist von gesättigt grüner, das aus getrocknetem Kraut dargestellte von gelbgrüner Farbe. Sein specifisches Gewicht beträgt bei 15° C. 0,925 bis 0,950. In Alkohol von 90 Proc. löst es sich in jedem Mengenverhältniss. Das Absynthöl enthält in geringer Menge ein gegen 160° C. siedendes Terpen $C^{10}H^{16}$ (Pinen), sowie Phellandren: $C^{10}H^{16}$. Als Hauptbestandtheil enthält es Thujon: $C^{10}H^{16}O$ (siehe S. 1226) — Absynthol —, Thujylalkohol: $C^{10}H^{18}O$, und dessen Essigsäure-, Valeriansäure- und Palmitinsäureäther. In den hochsiedenden Antheilen des Absynthöls findet sich Cadinen: $C^{15}H^{24}$, und ein tiefblaues, mit dem Azulen des Chamillenöles in seinen Eigenschaften übereinstimmendes, bei 270 bis 300° C. siedendes Oel. Bei längerer Aufbewahrung nimmt das Absynthöl eine braune Farbe an (Beilstein, Kupfer, Semmler, Schimmel u. Comp.).

Rosenöl.

Oleum Rosarum.

Das Rosenöl wird besonders in Bulgarien durch sehr primitive Destillation der frischen Blüthen von *Rosa damascena*, welche hauptsächlich am Südabhang des Balkangebirges, namentlich in der Umgegend von Kisanlik angebaut wird, mit Wasser gewonnen. Etwa 10 kg der frischen Blüthen werden in kupfernen, inwendig verzinnten Blasen mit 75 Liter Wasser übergossen und von dem Gemisch alsdann auf freiem Feuer etwa 10 Liter überdestillirt. Die auf diese Weise bei mehreren Operationen gewonnenen Destillate werden mit einander gemischt und von Neuem der Destillation unterworfen, bei der nur etwa ein Sechstel abgezogen wird. Das hierbei resultirende Destillat wird zur Abscheidung des Rosenöls bei einer nicht unter 15° C. herabsinkenden Temperatur einige Tage sich selbst überlassen, hierauf das auf der Oberfläche angesammelte Oel abgeschöpft und das Wasser zur Destillation neuer Rosenblüthen verwendet. 3000 bis 5000 kg frischer Rosenblätter sollen 1 kg Rosenöl liefern. Ausser in Bulgarien werden nur noch in Kleinasien und Persien namhafte Mengen von Rosenöl gewonnen; die Rosenölproduction in Algier und in Südfrankreich ist ohne Bedeutung. In neuerer Zeit ist auch von Schimmel u. Comp. in Leipzig Rosenöl aus den Blüthen von *Rosa centifolia* und aus den Blüthen von bulgarischen, in Deutschland (Miltitz in Sachsen) cultivirten Rosen gewonnen worden, welches in seinen Eigenschaften mit dem reinen, bulgarischen und türkischen Rosenöl durchaus übereinstimmt: Deutsches Rosenöl —, ja ersteres sogar durch die

Feinheit des Geruches noch übertrifft. 5000 bis 6000 kg frischer Rosenblätter liefern hier 1 kg Rosenöl.

Das bulgarische und türkische Rosenöl bilden bei 20° C. ein blassgelbliches, dickflüssiges, schwach linksdrehendes Liquidum von 0,855 bis 0,870 specif. Gewicht. Die Lieblichkeit des Geruches tritt erst dann ganz hervor, wenn das Rosenöl stark verdünnt wird, sei es durch Lösen in Wasser oder Alkohol, oder durch Verreiben mit Zucker. Schon bei 16° C. scheiden sich in dem Rosenöl glänzende, irisirende, spiessige Krystalle aus, welche die ganze Flüssigkeit bis an die Oberfläche derartig durchsetzen, dass ein ziemlich dicker, durchscheinender Krystallbrei entsteht. Sowohl der Erstarrungspunkt des Rosenöls, sowie der Punkt, bei dem es sich wieder verflüssigt, wechselt nach dem Gehalt an Stearopten. Rosenöl aus den höher gelegenen Regionen des Balkanabhanges, sowie persisches, indisches und deutsches Rosenöl erstarren schon bei + 20° C. und darüber.

Das deutsche, aus *Rosa damascena* gewonnene Rosenöl bildet bei gewöhnlicher Temperatur eine grünliche, von Krystallen durchsetzte, weiche Masse vom specif. Gewicht 0,845 bis 0,855 bei 30 C. (Schimmel u. Comp.).

Das bulgarische und türkische Rosenöl enthalten 12 bis 14 Proc., das deutsche Rosenöl 32 bis 34 Proc. Stearopten (durch Lösen des Oels in der zehnfachen Menge Alkohol von 75 Proc. bei 70 bis 80° C. und darauf folgendes Abkühlen der Lösung auf 0° quantitativ abscheidbar), Schimmel u. Comp.

Das naturelle Rosenöl gehört in Folge seines eigenartigen Stearoptengehaltes zu den in Alkohol am schwersten löslichen ätherischen Oelen; 1 Thl. davon bedarf mehr als 100 Thle. Alkohol von 90 Proc. zur Lösung. Das von dem an sich geruchlosen Stearopten befreite Rosenöl (s. oben) löst sich dagegen in Alkohol von 90 Proc. in jedem Mengenverhältniss. Das Rosenöl besteht aus einem Gemisch eines flüssigen, sauerstoffhaltigen und eines festen, sauerstofffreien Antheils. Der flüssige Antheil des Rosenöls, welcher der alleinige Träger des Wohlgeruches desselben ist, enthält als Hauptbestandtheil Geraniol: $C^{10}H^{18}O$ (s. S. 1176), welches mit den Geraniolen des Andropogonöls, Pelargoniumöls, Citronellöls und anderer ätherischer Oele identisch ist: Siedepunkt 229 bis 230° C.; specif. Gewicht 0,883 bei 15° C. Ausserdem enthält das flüssige Rosenöl noch kleine Mengen von Links-Citronellol: $C^{10}H^{19}.OH$ (s. S. 1077), sehr geringe Mengen zusammengesetzter Aether, sowie einer honigartig riechenden, nicht näher bekannten Substanz, die im Verein mit dem Geraniol und dem auch als Rhodinol, Roseol und Reuniol bezeichneten Geraniol und Citronellol den eigentlichen Rosengeruch bedingt (Baur, U. Eckart, Markownikoff, Reformatzky, Tiemann, Semmler, Bertram, Gildemeister, H. Erdmann u. A.). Der von Eckart in dem Rosenöl gefundene Aethylalkohol (bis zu 5 Proc.) entsteht nach Schimmel u. Comp. nur dann, wenn die Rosenblätter auf dem Transporte sich erhitzen und gähren. Auch der von v. Soden im deutschen Rosenöl aufgefundene Phenyläthylalkohol: $C^6H^5.CH^2.CH^2.OH$ (siehe S. 1022), findet sich in den frischen Rosenblättern nur in sehr geringer Menge.

Der feste Bestandtheil des Rosenöls, das Rosenölstearopten, welches wahrscheinlich von der Epidermis der Kelche und Blumenblätter der Rosen stammt, bildet im reinen Zustande eine farblose, fett- oder wachsartig riechende, optisch inactive, blätterige Masse, welche bei 33,5° C. schmilzt. Stearopten aus deutschem Rosenöl schmilzt nach Schimmel bei 35 bis 36,5° C., aus bulgarischem Oel bei 33,5 bis 35° C. Die Zusammensetzung desselben soll der Formel $C^{16}H^{34}$ entsprechen. Trotz dieser äusseren Einheitlichkeit ist das

Rosenölstearopten kein chemisches Individuum, da es sich in Kohlenwasserstoffe vom Schmelzpunkt 22° und 40 bis 41° C. zerlegen lässt.

Prüfung. Der hohe Preis des Rosenöles veranlasst naturgemäss, sowohl den Producenten, als auch den Händler, leicht zu Fälschungen des naturellen Productes. Da diese Fälschungen gewöhnlich schon am Productionsort selbst geschehen, so ist wohl mit hoher Wahrscheinlichkeit anzunehmen, dass gegenwärtig reines, unvermischtes bulgarisches und türkisches Rosenöl gar nicht im Handel existirt. Unter diesen Umständen dürfte dem deutschen Rosenöl entschieden der Vorzug gebühren. Der Werth des Rosenöls pflegt meist nur nach dem Geruch (in verdünntem Zustande, siehe S. 1165) und nach dem Krystallisationsvermögen bemessen zu werden. Gewöhnlich stellt man in letzterer Beziehung die Anforderung, dass es bei 12,5° C. eine reichliche Abscheidung der charakteristischen Stearoptenkrystalle (vergl. oben) zeige. Ein Rosenöl, welches diese Erscheinung in normaler Weise zeigt, bietet jedoch noch keineswegs eine Garantie der Unverfälschtheit. Wie bereits erwähnt, giebt es Rosenölsorten, die vermöge ihres Reichthums an Stearopten schon bei 20° C. und darüber erstarren. Derartige Oele vertragen naturgemäss einen beträchtlichen Zusatz eines fremden Oeles, ohne dass der Erstarrungspunkt unter 12,5° C. herabgedrückt wird. Das fast ausschliessliche Verfälschungsmittel des Rosenöles bildet das ätherische Oel von *Andropogon Schoenanthus*, das sogenannte Rusaöl, indische Geraniumöl oder Palmarosaöl (siehe unten). Um den Geruch dieses Oeles dem des Rosenöles möglichst ähnlich zu machen, setzt man es zwei bis drei Wochen lang in flachen Schalen dem Sonnenlicht aus. Ein derartiges Oel wird entweder einfach mit dem reinen Rosenöl vermischt, oder man besprengt die zu destillirenden Rosenblätter damit. Da dieses indische Geraniumöl meist optisch inactiv ist und sein Hauptbestandtheil, das Geraniol, identisch ist mit dem des flüssigen Antheiles des Rosenöles (s. oben), so giebt es kaum ein anderes Mittel zum Nachweis desselben, als einen Vergleich des Geruches und vielleicht der Krystallisationsfähigkeit des zu prüfenden Oels mit dem entsprechenden Verhalten eines als brauchbar anerkannten Productes. Verfälschungen mit *Oleum Pelargonii*, *Oleum ligni Rhodii*, Rosenholzöl und Santelholzöl, kommen kaum vor. Auch Zusätze von Wallrath oder Paraffin finden zur Erhöhung der Krystallisationsfähigkeit kaum statt, da diese Substanzen sich in wesentlich anderer Weise abscheiden, als das Rosenölstearopten. Während letzteres die ganze Flüssigkeit gleichmässig in durchscheinenden, spiessigen Krystallen durchsetzt, scheiden sich jene Zusätze mehr am Boden des Aufbewahrungsgefässes in mehr oder minder undurchsichtigen Krystallen ab. Wallrath enthaltendes Stearopten unterscheidet sich von dem echten durch die theilweise Verseifbarkeit (Bestimmung der Verseifungszahl siehe S. 635).

Verdünnt man 1 Thl. Rosenöl mit 5 Thln. Chloroform und 20 Thln. Alkohol und filtrirt nöthigenfalls nach einer Stunde, so darf mit Wasser angefeuchtetes Lackmuspapier nicht geröthet werden (Pelargonium- und andere Oele).

Das Rosenöl findet direct keine arzneiliche Anwendung; es dient zur Herstellung feiner Parfüms, von Rosenwasser etc. Als Rosengeraniol wird Geraniol bezeichnet, welches über frische Rosenblätter mit Wasserdampf destillirt ist.

Das eigentliche oder echte Geraniumöl (Pelargoniumöl, *Oleum Pelargonii*) wird in Algier, Spanien, Südfrankreich und auf der Insel Réunion aus den frischen Blüthen und Blättern von *Pelargonium roseum*. *P. odoratissimum* und *P. capitatum* durch Destillation mit Wasserdämpfen

gewonnen. Es ist ein blassgelbes, linksdrehendes, rosenartig riechendes Liquidum von 0,890 bis 0,906 specif. Gewicht bei 15° C., welches häufig in Folge der darin gelösten Pelargonsäure: $C^9H^{18}O^2$, saure Reaction besitzt. Das Pelargoniumöl enthält als Hauptbestandtheil Geraniol: $C^{10}H^{18}O$ (s. S. 1176), und Geranioläther der Methylcrotonsäure, sowie anscheinend auch der Buttersäure, Valeriansäure und Pelargonsäure. Neben Geraniol findet sich in dem Pelargoniumöle, besonders in dem Réunionöl, Citronellol: $C^{10}H^{19}.OH$ (siehe S. 1177). Gintl, Bertram, Gildemeister, Tiemann u. A.

Das Rosenholzöl ist in einer Menge von etwa 0,3 Proc. in der Wurzel und in dem unteren Stamm der auf den Canarischen Inseln wachsenden Winden, *Convolvulus scoparius* und *C. floridus*, enthalten. Es ist ein dickflüssiges, entfernt rosenartig riechendes Oel, welches nach Gladstone zu vier Fünfteln aus einem bei 249° C. siedenden Sesquiterpen $C^{15}H^{24}$ besteht, anscheinend jedoch auch Geraniol: $C^{10}H^{18}O$, enthält.

Palmarosaöl, Indisches Geraniumöl, Indisches Grasöl, Ingweröl, Rusaöl, *Oleum Melissae indicae*, wird im mittleren und nördlichen Indien durch Destillation des Grases *Andropogon Schoenanthus* und anderer Andropogonarten mit Wasserdämpfen gewonnen. Dasselbe ist ein grünlichgelb gefärbtes, dünnflüssiges, optisch inactives oder schwach rechtsdrehendes Oel von rosenartigem Geruch. Sein specifisches Gewicht beträgt bei 15° C. 0,888 bis 0,896. Es besteht im Wesentlichen aus dem bei 229 bis 230° C. siedenden Geraniol: $C^{10}H^{18}O$. Ausser freiem Geraniol enthält das Palmarosaöl auch wechselnde Mengen der Geranioläther der Essigsäure und Normal-Capronsäure, sowie etwa 1 Proc. Dipenten: $C^{10}H^{16}$ (Jacobsen, Gildemeister, Stephan). Das echte, unverfälschte Palmarosaöl löst sich in 3 Thln. Alkohol von 70 Proc.

Citronellaöl. Dem Palmarosaöl ähnlich das Citronella- oder Bartgrasöl, welches aus *Andropogon nardus*, einem in Ostindien, auf Ceylon und auf den Molukken cultivirten Grase, erhalten wird. Das Citronellaöl bildet ein farbloses, angenehm riechendes Liquidum von 0,895 bis 0,910 specif. Gewicht bei 15° C. Dasselbe enthält 10 bis 15 Proc. Camphen und Dipenten, 1 bis 2 Proc. Links-Borneol: $C^{10}H^{18}O$, 10 bis 20 Proc. Citronellaaldehyd: $C^{10}H^{18}O$, etwa 50 und mehr Proc. Geraniol: $C^{10}H^{18}O$, sowie geringe Mengen von Methyl-Hexylenketon: $CH^3—CO—C^6H^{11}$ (s. S. 1178) und Linalool: $C^{10}H^{17}.OH$ (Gladstone, Bertram, Walbaum u. A.). Gutes Citronellaöl giebt mit 1 bis 2 Thln. Alkohol von 80 Proc. eine klare Lösung, die auch auf weiteren Zusatz von etwa 8 Thln. desselben Alkohols nicht getrübt wird.

Um aus Citronellaöl technisch Geraniol, welches in einigen Handelssorten zu 80 bis 90 Proc. enthalten ist, darzustellen, werden 100 kg davon mit einer Lösung von 10 bis 15 kg Kalihydrat in 50 bis 70 kg Alkohol zwei bis drei Stunden lang am Rückflusskühler gekocht, der Alkohol alsdann abdestillirt, das Geraniol mit Wasserdämpfen übergetrieben und durch fractionirte Destillation im luftverdünnten Raume gereinigt. Der in dem Citronellaöl enthaltene Citronellaldehyd wird durch die alkoholische Kalilauge in schwer flüchtige polymere Producte verwandelt (Schimmel u. Comp.). Auch durch Ueberführung in die Chlorcalciumverbindung (s. S. 1176) lässt sich Geraniol aus Citronellaöl und anderen Oelen isoliren.

Ausser zur Fälschung des Rosenöles dienen beide Grasöle zum Parfümiren. Die Handelswaare enthält bisweilen Alkohol, bisweilen auch fettes Oel und Petroleum.

Lemongrasöl, Citronengrasöl, wird aus dem in ganz Indien culti-

virten Citronengras, *Andropogon citratus*, gewonnen. Dasselbe bildet eine röthlichgelbe, leicht bewegliche, schwach linksdrehende Flüssigkeit von starkem Citronengeruch und Geschmack. Specif. Gewicht 0,895 bis 0,905. Das Lemongrasöl enthält 70 bis 85 Proc. Citral: $C^{10}H^{16}O$ (s. S. 1178), neben kleinen Mengen von Citronellaldehyd: $C^{10}H^{18}O$, Geraniol: $C^{10}H^{17}.OH$, Methyl-Hexylenketon: $CH^3—CO—C^6H^{11}$, und anderen Körpern (Tiemann, Barbier, Bouveault, Schimmel u. Comp. u. A.).

Linaloëöl (Aloëholzöl) wird aus dem Holz der in Mexico heimischen Burseracee *Bursera Delpechiana* durch Destillation gewonnen. Das Oel hat einen angenehmen Geruch; es besitzt bei 15° C. ein specifisches Gewicht von 0,875 bis 0,890. Der Hauptbestandtheil des Linaloëöls ist das bei 195 bis 199° C. siedende Linalool: $C^{10}H^{17}.OH$ (Semmler, Barbier). Das Linaloëöl, welches linksdrehend ist, dient zur Herstellung der sogenannten Maiblumenessenz.

Das aus *Licari Kanali* gewonnene Licariöl enthält als Hauptbestandtheil Links-Linalool: $C^{10}H^{17}.OH$ (Licareol).

Rainfarrnöl, *Oleum Tanaceti*, wird durch Destillation der frischen Blüthen und Blätter von *Tanacetum vulgare* mit Wasserdämpfen gewonnen (0,15 bis 0,25 Proc.). Es ist eine bewegliche, gelbliche, leicht braun werdende Flüssigkeit von durchdringend widerlichem Geruch und bitterem, brennendem Geschmack. Sein specifisches Gewicht beträgt bei 15° C. 0,923 (aus frischem Kraut dargestellt) oder 0,954 bei 15° C. (aus trockenem Kraut gewonnen). Es destillirt zum grössten Theil bei 192 bis 207° C. über. Es enthält etwa 1 Proc. eines Terpens $C^{10}H^{16}$, kleine Mengen von Links-Campher: $C^{10}H^{16}O$, und Borneol: $C^{10}H^{18}O$, sowie als Hauptbestandtheil das mit dem Thujon, Absynthol und Salveol identische Keton Tanaceton: $C^{10}H^{16}O$ (s. S. 1226). Bruylants, Semmler, Schimmel u. Comp. u. A.). Das Rainfarrnöl fand früher arzneiliche Anwendung. Dasselbe besitzt giftige Eigenschaften.

Wurmsamenöl, Zitwersamenöl, *Oleum Cinae*, aus dem sogenannten Wurmsamen, den unentfalteten Blüthenköpfchen von *Artemisia Cina*, darstellbar (2 Proc.), ist ein blassgelbes, dünnflüssiges, widerlich riechendes Oel von 0,915 specif. Gewicht bei 20° C. Dasselbe besteht fast ausschliesslich aus Cineol: $C^{10}H^{18}O$. Ueber das Verhalten desselben siehe S. 1217 (Völckel, Kraut, Wallach, Hell u. A.).

Safranöl, *Oleum Croci*, aus den Narben von *Crocus sativus* mit Wasserdämpfen im Kohlensäurestrome destillirbar, ist ein blassgelbes, stark safranartig riechendes, leicht veränderliches Liquidum, dessen Zusammensetzung der Formel $C^{10}H^{16}$ entsprechen soll (Kayser).

Jasminöl. Die Blumen von *Jasminum officinale* enthalten nur eine sehr geringe Menge eines sehr wohlriechenden ätherischen Oeles, welches gewöhnlich durch Enfleurage, d. h. durch Ausziehen der Blumen mit Fett, fettem Oel oder mit Alkohol gewonnen wird. Das reine ätherische Oel, welches aus Jasminpomade durch Extrahiren mit Paraffinöl, Behandeln dieses Auszuges mit Aceton und Abdestilliren des letzteren im Vacuum erhalten wird, bildet eine gelbliche Flüssigkeit, welche beim Abkühlen ein Stearopten ausscheidet. Das Jasminöl enthält nach A. Hesse und Fr. Müller 3 Proc. Jasmon: $C^{11}H^{16}O$, ein bei 257 bis 258° C. siedendes Keton von intensivem Jasmingeruch, 2,5 Proc. Indol: C^8H^7N, 0,5 Proc. Anthranilsäure-Methyläther: $C^6H^4(NH^2)CO.OCH^3$, 60,5 Proc. Benzylacetat: $C^6H^5.CH^2.OC^2H^3O$, 6 Proc. Benzylalkohol: $C^6H^5.CH^2.OH$, 7,5 Proc. Linaloolacetat: $C^{10}H^{17}.OC^2H^3O$, und 15,5 Proc. Linalool: $C^{10}H^{17}.OH$. Nach Verley soll der Hauptbestandtheil des Jasminöles das bei 100 bis 101° C. (bei 12 mm Druck)

siedende Jasmal: $C^9H^{10}O^2$, sein, eine Verbindung, die durch Condensation von Phenylglycol und Formaldehyd, unter Mitwirkung von Schwefelsäure, synthetisch gebildet werden soll. Hesse und Müller konnten dieses Jasmal nicht in dem Jasminöl finden.

Unechtes Jasminöl wird aus den Blüthen von *Philadelphus coronarius* durch Extraction mit Aether erhalten. Das echte Jasminöl dient zur Herstellung von Parfüms.

Tuberoseöl, entsprechend dem Jasminöl aus Tuberoseblüthen, *Polyanthes tuberosa*, gewonnen, bildet ein zähflüssiges, dunkelgelbes Liquidum von sehr angenehmem Geruche. Dasselbe enthält als wesentlichen Bestandtheil das Tuberon: $C^{13}H^{20}O$, ein ungesättigtes Keton, welches bei 15 mm Druck bei 167° C. siedet (A. Verley).

Hopfenöl. Der Hopfen, d. h. die getrockneten weiblichen, unbefruchteten Blüthenkätzchen von *Humulus Lupulus*, enthält 0,6 bis 0,8 Proc. eines gelblichen, stark nach Hopfen riechenden, bitter schmeckenden ätherischen Oeles von 0,86 bis 0,88 specif. Gewicht. Das Hopfenöl ist ein Gemenge von viel Humulen: $C^{15}H^{24}$ (s. S. 1175), mit Terpenen der Formel $C^{10}H^{16}$ und $C^{10}H^{18}$, die bei 160 bis 165° C. und bei 175° C. sieden. Ein Theil dieser Terpene scheint den Charakter von Diolefinen (s. S. 138) zu tragen. Ausserdem enthält das Hopfenöl eine dem Geraniol: $C^{10}H^{18}O$, ähnliche Verbindung und deren Valeriansäureäther (Chapman).

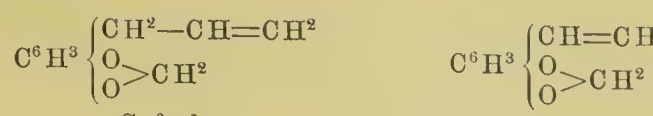
Das sogenannte Hopfenmehl, Lupulin, liefert etwa 2 Proc. eines ähnlichen Oeles.

Rautenöl, *Oleum Rutae*. Die sämmtlichen Theile der Gartenraute (*Ruta graveolens*) liefern bei der Destillation mit Wasserdämpfen ein grünliches oder gelbliches ätherisches Oel von starkem, eigenartigem Geruch und scharfem, bitterlichem Geschmack. Das specifische Gewicht desselben beträgt bei 15° C. 0,830 bis 0,840. Es löst sich in einer gleichen Menge Alkohol von 90 Proc., sowie in 2 bis 3 Thln. Alkohol von 70 Proc. Gutes Rautenöl erstarrt bei + 8° C. krystallinisch. Das Rautenöl besteht im Wesentlichen aus dem bei 223 bis 225° C. siedenden Methyl-Nonylketon: $CH^3—CO—C^9H^{19}$ (s. S. 339), gemengt mit wechselnden Mengen von anderen Ketonen und von Terpenen. Das Rautenöl findet sehr beschränkte arzneiliche Anwendung.

Sassafrasöl, *Oleum Sassafras*, wird in Nordamerika in beträchtlichen Mengen durch Destillation des geraspelten Wurzelholzes und der Wurzelrinde von *Sassafras officinalis* s. *Laurus Sassafras* mit Wasserdämpfen gewonnen (2,6 Proc.). Frisch bereitet ist es ein farbloses, bald gelb bis röthlichgelb werdendes, schwach rechtsdrehendes Oel von fenchelartigem Geruch und Geschmack. Sein specifisches Gewicht beträgt 1,070 bis 1,080 bei 15° C. Das Sassafrasöl besteht bis zu 10 Proc. aus dem bei 155 bis 157° C. siedenden Pinen: $C^{10}H^{16}$ (Safren), und dem bei 170° C. siedenden Phellandren, geringen Mengen von Eugenol: $C^{10}H^{12}O^2$, aus etwa 80 Proc. eines bei niedriger Temperatur krystallisirbaren, bei 231 bis 233° C. siedenden, bei + 8° C. schmelzenden Stearoptens: $C^{10}H^{10}O^2$ (Safrol), vom specif. Gewicht 1,108 bei 15° C., 6,8 Proc. Laurineencampher: $C^{10}H^{16}O$, und 3 Proc. Sesquiterpen: $C^{15}H^{24}$, etc. (Power, Kleber). In Alkohol von 90 Proc. löst sich das Sassafrasöl in jedem Verhältniss.

Das Safrol, welches sich auch in dem Campheröl, Massoyrindenöl, Zimmtblätteröl und Sternanisöl (von *Illicium anisatum* und *I. religiosum*) findet, scheidet sich aus dem Sassafrasöl in der Kälte in Krystallen aus; häufig besteht sogar das Handelsproduct fast ausschliesslich daraus. Beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge (100 g Safrol, 250 g KOH, 500 ccm Alko-

hol, 24 Stunden im Wasserbade erhitzt) geht das Safrol in das damit isomere Isosafrol über:



Safrol Isosafrol.

Das Isosafrol bildet ein bei 246 bis 248° C. siedendes Oel, welches auch bei — 18° C. flüssig bleibt. Bei der Oxydation mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure liefert das Isosafrol reichliche Mengen von Piperonal: $C^8H^6O^3$ (5 g Isosafrol, 25 g $K^2Cr^2O^7$, 8 g H^2SO^4, 80 g H^2O).

Safrol und Isosafrol lösen sich in Alkohol in jedem Mengenverhältniss; concentrirte Schwefelsäure löst beide mit intensiv rother Farbe. Beim Schütteln mit Kaliumpermanganatlösung (1 : 100) liefert das Safrol und das Isosafrol neben anderen Producten Piperonal: $C^8H^6O^3$, s. S. 1036, und Piperonylsäure: $C^8H^6O^4$. Das Sassafrasöl findet zum Parfümiren von Seifen, sowie, besonders in Amerika, als Volksarzneimittel Anwendung; bisweilen dient es auch als Verfälschungsmittel theuerer ätherischer Oele.

Das Sassafrasblätteröl ist ein citronenartig riechendes, rechtsdrehendes Liquidum vom specif. Gewicht 0,872 bei 15° C. Dasselbe enthält Pinen, Phellandren und Myrcen (s. S. 1216), sowie Citral: $C^{10}H^{16}O$, Geraniol: $C^{10}H^{17}.OH$, und Linalool: $C^{10}H^{17}.OH$, frei und als Essigsäure- und Valeriansäureäther (Power, Kleber).

Das Sassafrasrindenöl, zu 7 Proc. in trockener Wurzelrinde enthalten, zeigt bei 15° C. ein specifisches Gewicht von 1,075. Dasselbe enthält dieselben Bestandtheile wie das Sassafrasholzöl.

Ostindisches Sandelholzöl, *Oleum ligni santalini*, durch Destillation des gelben ostindischen Sandelholzes (von *Santalum album*) gewonnen (2,5 bis 4 Proc.), ist ein blassgelbliches bis gelbes, dickflüssiges, linksdrehendes Liquidum von angenehmem, ambraartigem Geruch. Sein specifisches Gewicht beträgt bei 15° C. 0,975 bis 0,985. In der Kälte erstarrt es fast vollständig. Das ostindische Sandelholzöl siedet bei 300 bis 340° C. Es besteht nach Chapoteaut, Guerbet, v. Soden u. A. aus 90 Proc. Santalol: $C^{15}H^{26}O$ (Gonorol), Siedepunkt 300 bis 310° C., und etwa 10 Proc. Santalen: $C^{15}H^{24}$, Siedepunkt 261 bis 262° C. Der als Santalol: $C^{15}H^{25}.OH$ oder $C^{15}H^{23}.OH$, bezeichnete Körper ist jedoch nach Guerbet und von Soden ein Gemisch von zwei, einander sehr ähnlichen Sesquiterpenalkoholen, von denen der eine, das α-Santalol, vom Siedepunkt 301 bis 302° C., optisch inactiv, der andere, das β-Santalol, vom Siedepunkt 309 bis 310° C., linksdrehend ist. Auch das Santalen: $C^{15}H^{24}$, setzt sich aus α- und β-Santalen vom Siedepunkt 253 bis 254° und 263 bis 264° C. zusammen.

Ausser Santalol und Santalen enthält das ostindische Sandelöl auch noch kleine Mengen von krystallisirbarer, bei 157° C. schmelzender Teresantalsäure: $C^{10}H^{14}O^2$, und zwar frei und als zusammengesetzter Aether.

Aus den leicht flüchtigen Antheilen, dem Vorlauf, des ostindischen Sandelholzöles wurde ein dem Pinen ähnlicher Kohlenwasserstoff, Santen: C^9H^{14}, vom Siedepunkt 139 bis 140° C., und ein bei 214 bis 215° C. siedendes Keton, das Santalon: $C^{11}H^{16}O$, isolirt (Guerbet, F. Müller).

Das ostindische Sandelholzöl dient besonders zu Parfümeriezwecken; neuerdings findet dasselbe auch, an Stelle des Copaivabalsams, Anwendung zu arzneilichen Zwecken. Es löse sich in Alkohol von 90 Proc. in jedem Verhältniss, sowie in Alkohol von 70 Proc. bei 20° C. im Verhältniss von 1 : 5.

Das südaustralische Sandelholzöl von *Santalum Preissii* ist bei gewöhnlicher Temperatur fest; specif. Gewicht 1,022; dasselbe soll nach

Berkenheim einen bei 102° C. schmelzenden Alkohol $C^{15}H^{24}O^2$ enthalten. Das westaustralische Sandelholzöl von *S. cygnorum* hat ein specifisches Gewicht von 0,963 bei 15° C. Das westindische Sandelöl von *Amyris balsamifera* ist rechtsdrehend; specif. Gewicht 0,963 bis 0,967 bei 15° C.; dasselbe enthält Cadinen: $C^{15}H^{24}$, und Amyrol, einen Sesquiterpenalkohol: $C^{15}H^{24}.H^2O$, von terpentinartiger Consistenz (Deussen, v. Soden). Das afrikanische Sandelöl hat ein specifisches Gewicht von 0,969 bei 15° C. (Schimmel).

Ostindisches Sandelholzöl löst sich bei 20° C. in 5 Gewthln. Alkohol von 70 Vol.-Proc.; westindisches erst in 50 bis 70 Thln.; Cedernholzöl, welches zur Verfälschung des Sandelholzöles dient, löst sich in 100 Thln. Alkohol von 70 Vol.-Proc. noch nicht vollständig auf (Schimmel).

Cedernholzöl, *Oleum cedrae virginicae,* das ätherische Oel des Holzes von *Juniperus virginiana* (3,5 Proc.), bildet ein linksdrehendes, dickflüssiges Liquidum von 0,945 bis 0,960 specif. Gewicht oder eine weiche, krystallinische Masse, welche aus einem Gemenge von flüssigem, bei 262° C. siedendem Cedren: $C^{15}H^{24}$, und festem, bei 84° C. schmelzendem Cederncampher: $C^{15}H^{26}O$, Cedrol, besteht (Walter, Chapmann, Rousset u. A.). Dient zu optischen Zwecken und zum Parfümiren des Bleistiftholzes.

Das Cedernblätteröl (von *Juniperus virginiana*) ist ein linksdrehendes, dünnflüssigeres Liquidum von 0,884 specif. Gewicht bei 15° C.; dasselbe enthält Limonen: $C^{10}H^{16}$, Cadinen: $C^{15}H^{24}$, Borneol: $C^{10}H^{18}O$, und Borneoläther. Das Libanon-Cedernholzöl (von *Cedrus libanotica*) hat ein specifisches Gewicht von 0,985 bei 15° C. (Schimmel u. Comp.).

Cedrelaholzöl, aus dem Holz amerikanischer Cedraarten (*Miliaceae*), welches zur Herstellung von Cigarrenkisten dient, ist je nach dem Ursprung gelb oder hellblau gefärbt. Dasselbe enthält Cadinen: $C^{15}H^{24}$ (Schimmel u. Comp.).

Cascarillöl. Die Cascarillrinde (von *Croton Eluteria*) liefert bei der Destillation etwa 1,5 Proc. eines gelblichen, aromatisch riechenden und schmeckenden ätherischen Oeles von 0,91 bis 0,93 specif. Gewicht. Dasselbe besteht aus einem Gemenge eines bei 172° C. siedenden Terpens: $C^{10}H^{16}$ (Dipenten), mit einem höher siedenden Sesquiterpen und einem sauerstoffhaltigen Körper (Gladstone).

Baldrianöl, *Oleum Valerianae.* Bei der Destillation der frisch getrockneten und zerkleinerten Baldrianwurzel (von *Valeriana officinalis*) resultiren 1 bis 1,2 Proc. eines neutralen oder doch nur schwach sauer reagirenden ätherischen Oeles. Alte Baldrianwurzel liefert stets ein sauer reagirendes Oel. Die Farbe des Oeles ist je nach der Art der zur Destillation verwendeten Baldrianwurzel gelb, bräunlich oder grünlich. Auch der Geruch desselben ist je nach dem Alter des Oeles ein verschiedener. Das aus frischer Baldrianwurzel frisch dargestellte Baldrianöl besitzt nur einen schwachen, nicht unangenehmen Geruch; erst bei der Aufbewahrung, namentlich bei Berührung mit der Luft, nimmt es einen durchdringenden, widrigen Baldriangeruch und damit gleichzeitig auch saure Reaction an. Das Baldrianöl besitzt grosse Neigung zum Verharzen. Auch das frisch destillirte Oel ist etwas dickflüssig. Es dreht die Polarisationsebene nach links. Sein specifisches Gewicht schwankt bei 15° C. zwischen 0,940 und 0,950. Es löst sich in einer gleichen Menge Alkohol von 90 Proc.

Das Baldrianöl enthält etwa 20 Proc. eines bei 150 bis 160° C. siedenden Terpens: $C^{10}H^{16}$, welches in — Pinen und — Camphen zerlegt werden kann. Es enthält ferner Borneocampher: $C^{10}H^{18}O$; Ameisensäure-, Essig-

säure- und Valeriansäureäther des Borneocamphers: $C^{10}H^{17}.OCHO$, $C^{10}H^{17}.OC^2H^3O$, $C^{10}H^{17}.OC^5H^9O$, bei 225 bis 260° C. siedend. Die hochsiedenden Antheile des Baldrianöles enthalten auch eiu linksdrehendes Sesquiterpen: $C^{15}H^{24}$, einen flüssigen Alkohol: $C^{15}H^{26}O$, und einen in Blättchen krystallisirendeu, bei 132° C. schmelzenden Alkohol: $C^{10}H^{20}O^2$ (Oliveri). Nach Bruylants sollen diese Antheile Borneoläther: $C^{10}H^{17}.O.C^{10}H^{17}$, eine bei 285 bis 290° C. siedende, grünlich gefärbte, syrupartige Flüssigkeit enthalten. Nach letzterem Autor findet sich in dem Baldrianöl auch noch eine bei 205 bis 215° C. siedende flüssige Verbindung $C^{10}H^{18}O$, die bei der Oxydation Laurineencampher: $C^{10}H^{16}O$, und andere Körper liefert, und vielleicht aus einem Gemisch von Terpineol und Borneol besteht. Wird bei der Destillation der in der Retorte verbleibende, über 300° C. siedende, dickflüssige Rückstand weiter erhitzt, so destillirt noch eine geringe Menge eines tief blau gefärbten Oeles über.

Fügt man zu der Lösung von 1 Thl. Baldrianöl in 20 Thln. Schwefelkohlenstoff 1 Thl. concentrirte Schwefelsäure zu, so färbt sich die Mischung roth und auf Zusatz von 1 Thl. Salpetersäure (1,20 specif. Gewicht) schön violett oder blau (Flückiger). Auch durch Salpetersäure allein (1,35 specif. Gewicht) erleidet das Baldrianöl vorübergehend eine Blaufärbung.

Das Baldrianöl findet Anwendung als innerliches Arzneimittel. Die Reinheit desselben ergiebt sich durch das Aeussere, den Geruch, das specifische Gewicht und durch die leichte Löslichkeit in Alkohol von 90 Proc.

Das Speikwurzelöl, zu etwa 1,5 Proc. aus der Wurzel von *Valeriana celtica* gewonnen, ist wesentlich verschiedeu vom Baldrianöl. Es hat einen aromatischen, an Römisch-Kümmelöl und Patchouliöl erinnernden Geruch. Das specifische Gewicht beträgt 0,967; es siedet bei 250 bis 300° C. (Schimmel u. Comp.).

Kessowurzelöl, aus der japanischen Baldrianwurzel, *Valeriana officinalis*, stammend (Ausbeute 6 Proc.), besitzt einen ungemein aromatischen Geruch. Specifisches Gewicht 0,990; Siedepunkt 170 bis 305° C. Es enthält wie das gewöhnliche Baldrianöl Terpene: $C^{10}H^{16}$, und zwar —Pinen, —Camphen und Dipenten, sowie Borneol, Terpineol und den Essigsäure- und Valeriansäureäther des Borneols. Ausserdem sind darin 30 bis 40 Proc. des gegen 300° C. siedenden, zähflüssigen Kessylacetats: $C^{14}H^{23}O^2.C^2H^3O$, vom specif. Gewicht 1,03 enthalten, sowie geringe Mengen von Sesquiterpen: $C^{15}H^{24}$, und von blau gefärbtem Oel (Bertram, Gildemeister).

Der Kessylalkohol: $C^{14}H^{24}O^2$, welcher durch Verseifung des Kessylacetats gewonnen wird, bildet farblose, geruchlose, bei 85° C. schmelzende, rhombische Krystalle. Mit Säuren liefert er, ebenso wie das Kessylacetat, rothe bis violette Färbungen.

Das Angelicaöl, *Oleum Angelicae radicis*, durch Destillation der Wurzel von *Archangelica officinalis* mit Wasserdämpfen gewonnen (etwa 1 Proc.), bildet ein gelbliches, allmälig bräunlich werdendes, etwas dickflüssiges, rechtsdrehendes Liquidum von aromatischem Geruch und Geschmack. Sein specifisches Gewicht beträgt bei 17° C. 0,915 (nach Schimmel 0,855 bis 0,905 bei 15° C.). Das Angelicaöl enthält eine kleine Menge eines bei 158° C. siedenden Terpens: $C^{10}H^{16}$, als Hauptproduct ein bei 171 bis 175° C. siedendes, +Phellandren enthaltendes Terpen, und ein bei 250° C. siedendes Sesquiterpen: $C^{15}H^{24}$ (Beilstein, Wiegand, Schimmel u. Comp.). Aus den hochsiedenden Antheilen des Angelicaöles isolirten Ciamician und Silber feine, bei 74 bis 77° C. schmelzende Krystallblättchen. Bei der Verseifung dieser An-

theile resultirten Methyl-Aethyl-Essigsäure: $C^5H^{10}O^2$, und Oxypentadecylsäure: $C^{15}H^{30}O^3$, vom Schmelzpunkt 84° C. Das Angelicaöl dient zur Liqueurfabrikation.

Das ätherische Oel des Angelicasamens, *Oleum Angelicae seminis* (Ausbeute 1,15 Proc.), ist im frisch bereiteten Zustande eiu bernsteingelbes, rechtsdrehendes Liquidum von 0,855 specif. Gewicht bei 15° C. Ausser Terpenen (Phellandren) der Formel $C^{10}H^{16}$ enthält es Aether der Methyl-Aethyl-Essigsäure (siehe S. 422) und der Oxymyristinsäure: $C^{14}H^{28}O^3$. Letztere Säure krystallisirt in weissen, perlmutterglänzenden, bei 51° C. schmelzenden Blättchen (R. Müller).

Irisöl, *Oleum Iridis florentinae* (Veilchenwurzelöl), durch Destillation der zerkleinerten Wurzel von *Iris florentina* mit Wasserdämpfen darstellbar (Ausbeute 0,1 bis 0,2 Proc.), bildet eine gelbe, butterartige, bei 40 bis 50° C. schmelzende Masse von veilchenartigem Geruch. Der feste Antheil des Irisöles (etwa 85 Proc.), der sogenannte Iriscampher, besteht aus Myristicinsäure: $C^{14}H^{28}O^2$ (Flückiger); der flüssige Antheil, welcher allein der Träger des lieblichen Geruches ist, enthält neben Aethern der Myristicinsäure und Oelsäure das veilchenartig riechende Keton Iron: $C^{13}H^{20}O$ oder $C^{11}H^{17}—CO—CH^3$ (Tiemann, Krüger). Das Irisöl dient zu Parfümeriezwecken.

Das Irou ist eine farblose, in starker Verdünnung angenehm veilchenartig riechende Flüssigkeit, die bei 16 mm Druck bei 144° C. siedet uud bei 20° C. ein specifisches Gewicht von 0,939 besitzt. Durch 12stündiges Kochen mit Jodwasserstoffsäure geht es in Iren: $C^{13}H^{18}$, ein farbloses Oel, über.

Ein dem Irou in der Constitution nahestehendes, damit isomeres Keton Jonon: $C^{13}H^{20}O$, welches synthetisch gewonnen werdeu kann, gleicht dem Iron nahezu im Geruch; letzteres wird als „Veilchenduft“ für Parfümeriezwecke verwendet.

Das Jonon wird durch moleculare Umlagerung des Pseudojonons: $C^{13}H^{20}O$, gewonnen, indem letzteres mit verdünnter Schwefelsäure einige Stunden zum Sieden erhitzt wird. Es siedet unter 12 mm Druck bei 126 bis 128° C. und hat bei 20° ein specifisches Gewicht von 0,935. Dieses Jonon ist ein Gemisch aus zwei isomeren, einander sehr ähnlichen Ketonen, dem α- und dem β-Jonon. In starker Verdüunung besitzt das Jonon den Geruch der frischen blüheuden Veilchen.

Das Pseudojonon lässt sich durch Condensation von Citral (s. S. 1178) mit Aceton gewinuen. Zu diesem Zweck werden gleiche Theile davon mit gesättigtem Barytwasser mehrere Tage lang geschüttelt, das Reactionsproduct alsdann mit Aether ausgeschüttelt und durch wiederholte Rectification im luftverdünnten Raume gereinigt. Das Pseudojouon siedet unter 12 mm Druck bei 143 bis 145° C.

Iwarancusaöl, Vetiveröl, welches in geringer Menge (0,4 bis 0,8 Proc.) in der Wurzel von *Andropogon muricatus* enthalten ist, zeigt eineu dem Irisöl ähnlichen Geruch. Es ist dickflüssig, besitzt ein specifisches Gewicht von 1,01 bis 1,02 bei 15° C. uud löst sich in 2 Vol.-Thln. Alkohol vou 80 Proc. Ueber die Bestandtheile des Iwaraucusaöles ist bisher nichts bekannt.

Resedablüthenöl ist bei gewöhnlicher Temperatur fest. Es wird zu 0,002 Proc. aus den frischen Blüthen der *Reseda odorata* erhalteu. Ueber das Oel der Resedawurzel s. S. 1057.

Reseda-Geraniol wird ein Geraniol genannt, von dem 1 kg über 500 kg frische Resedablüthen destillirt sind.

Arnicaöl. Die Wurzel von *Arnica montana* enthält je nach ihrem Alter 0,4 bis 1,1 Proc. eines grünlichgelben Oeles vou 0,9975 specif. Gewicht

bei 15° C. Dasselbe besteht zu einem Fünftel aus dem Isobuttersäureäther des Phlorols: $C^8H^9O.C^4H^7O$, zu vier Fünfteln aus dem Dimethyläther des Thymohydrochinons (s. S. 1000), sowie in geringer Menge aus dem Methyläther eines Phlorols (Siegel).

Das Arnicawasser, welches bei der Destillation des Arnicaöles gewonnen wird, enthält Isobuttersäure, neben geringen Mengen von Ameisensäure und Valeriansäure.

Die Zusammensetzung des in der Kälte erstarrenden ätherischen Oeles der Blüthen von *Arnica montana* (Ausbeute 0,04 Proc.) ist nicht näher bekannt. Specif. Gewicht 0,905 bei 15° C.

Kuromojiöl, aus dem Holz von *Lindera sericea*, einer japanischen Laurinee, dargestellt, hat bei 18° C. ein specifisches Gewicht von 0,901. Dasselbe enthält nach Kwasnik Rechts-Limonen: $C^{10}H^{16}$, Dipenten: $C^{10}H^{16}$, Terpineol: $C^{10}H^{18}O$ (siehe S. 1186), und Links-Carvol: $C^{10}H^{14}O$ (siehe S. 1002).

Guajakholzöl, das ätherische Oel des Holzes von *Bulnesia Sarmienti*, einer südamerikanischen Guajakart (6 Proc.), ist ein zähflüssiges, bei gewöhnlicher Temperatur krystallinisch erstarrendes Liquidum von veilchen- und theeartigem Geruch. Dasselbe enthält ein gut krystallisirendes, bei 91° C. schmelzendes, früher Champacol genanntes Stearopten von alkoholartigem Charakter: $C^{15}H^{26}O$, den Guajakalkohol oder das Guajol (Schimmel u. Comp., Wallach).

Champacaöl, ein hellgelbes, dünnflüssiges, im Geruch an Irisöl erinnerndes Liquidum vom specif. Gewicht 0,907 bis 0,940, soll aus den Blüthen von *Michelia Champaca* gewonnen werden. Dasselbe scheint Aether der Benzoësäure zu enthalten (Schimmel u. Comp.).

Damianablätteröl, von *Turnera diffusa*, *T. microphylla* und *T. aphrodisiaca* (0,9 Proc.), ist ein grünliches, dickflüssiges Oel von chamillenartigem Geruch. Specif. Gewicht 0,940 bis 0,986; Siedep. 250 bis 310° C. Enthält in den hochsiedenden Antheilen ein blau gefärbtes Oel (Schimmel).

Boldoblätteröl, von *Boldo fragrans* stammend (2 Proc.), zeigt pfefferartigen, narkotischen Geruch. Specif. Gewicht 0,918 bis 0,945; Siedep. 175 bis 250° C. Enthält Terpene und sauerstoffhaltige Bestandtheile (Schimmel).

Evodiaöl, aus dem Samen von *Xanthoxylum Hamiltonianum* dargestellt (3,8 Proc.), ist ein hellgelbes, angenehm nach Bergamottöl und Geraniumöl riechendes Liquidum. Zur Desodorirung von Jodoform empfohlen (Schimmel).

Porstöl, Porschöl, zu 0,4 Proc. im Kraut von *Ledum palustre* enthalten, zeigt ein specif. Gewicht 0,932 bis 0,963 bei 15° C. Es siedet zwischen 180 und 250° C. Nach Fröhde ist es ein röthliches, sauer reagirendes Oel, welches an Kalilauge Essigsäure, Buttersäure und Valeriansäure, sowie eine ölige, stark riechende Säure: $C^8H^{10}O^4$(?), abgiebt. Ausserdem soll dasselbe ein bei 160° C. siedendes Terpen: $C^{10}H^{16}$, ein bei 240 bis 242° C. siedendes Oel: $C^{10}H^{16}O$, und Ledumcampher: $C^{15}H^{26}O$ (s. dort), enthalten.

Verbenaöl wird aus den Blättern der in Spanien und Südfrankreich cultivirten *Verbena triphylla* gewonnen. Dasselbe besitzt einen angenehmen, citronenartigen Geruch. Specif. Gewicht 0,900 bis 0,926. Das Drehungsvermögen ist je nach der Abstammung ein verschiedenes. Das Gleiche scheint mit der Zusammensetzung der Fall zu sein. Das Verbenaöl enthält 25 und mehr Proc. Citral: $C^{10}H^{16}O$, sowie Verbenon: $C^{10}H^{16}O$, ein bei 103 bis 104° C. (16 mm Druck) siedendes, campher- und pfefferminzartig riechendes Keton (Barbier, Kerschbaum u. A.).

Kikublätteröl, von *Pyrethrum indicum* (Japan) stammend, riecht campherartig. Specif. Gewicht 0,885; Siedepunkt 165 bis 175° C. Kikublüthenöl siedet zwischen 180 und 220° C. (Schimmel).

Das aus der frischen, blühenden Pflanze *Pyrethrum parthenium* (0,05 Proc.) gewonnene Oel vom specif. Gewicht 0,960 bei 15° C. enthält Links-Laurineencampher: $C^{10}H^{16}O$, Borneol: $C^{10}H^{18}O$, und Borneoläther (Dessaignes, Chautard).

Nigellaöl, Schwarzkümmel, zu etwa 0,4 Proc. in dem Samen von *Nigella damascena* enthalten, ist ein fenchel- oder bittermandelartig riechendes Liquidum von 0,899 specif. Gewicht bei 15° C., welches als solches und in seinen Lösungen in Folge eines Gehaltes an Damascenin: $C^9H^{11}NO^3$, bläulich fluorescirt.

Asarumöl, das Oel der Wurzel von *Asarum europaeum* (1,1 Proc.), ist ein dickflüssiges, bräunlich gefärbtes Liquidum von 1,046 specif. Gewicht. Dasselbe enthält — Pinen: $C^{10}H^{16}$, Eugenolmethyläther: $C^{10}H^{11}(CH^3)O^2$, vom Siedepunkt 247 bis 253° C., Asaron: $C^{12}H^{10}O^3$ (s. dort), und höher siedende, sauerstoffhaltige Körper (Petersen).

Das ätherische Oel der Wurzel von *Asarum canadense* (3 Proc.) zeigt ein specif. Gewicht 0,953. Es scheint die gleichen Bestandtheile zu enthalten wie das Oel von *A. europaeum*, mit Ausnahme des Asarons, welches darin fehlt. Bei der Destillation spaltet das Oel von *A. canadense* beträchtliche Mengen von Essigsäure, vermuthlich als Zersetzungsproduct eines zusammengesetzten Aethers des Linalools und Geraniols, ab (Power, Petersen).

Wenig bekannte ätherische Oele. Das orangegelb gefärbte ätherische Oel der Curcumawurzel, *Curcuma longa* (5 Proc.), vom specif. Gewicht 0,942, enthält Phellandren: $C^{10}H^{16}$, und Carvacrol: $C^{10}N^{14}O$. Das dickflüssige, grünlich gefärbte Oel der Zitwerwurzel, *Curcuma Zedoaria* (1,6 Proc.), vom specif. Gewicht 0,992, enthält Cineol: $C^{10}H^{18}O$. Das Oel der Galgantwurzel, *Alpinia Galanga* (1 Proc.), vom specif. Gewicht 0,92, enthält Cineol: $C^{10}H^{18}O$. Das Oel der Schlangenwurzel, *Aristolochia Serpentaria* (2 Proc.), Borneol: $C^{10}H^{18}O$, enthaltend, hat ein specifisches Gewicht von 0,988, das von *A. reticulata* vom specif. Gewicht 0,973 bei 20° C., enthält Pinen: $C^{10}H^{16}$, und Valeriansäure-Borneoläther: $C^{10}H^{17}.OC^5H^{11}O$ (60 Proc.). Das Oel der Bärwurzel, *Meum athamanticum* (0,67 Proc.), siedet zwischen 170 und 300° C., specif. Gewicht 0,999 bei 21° C. Das Oel der Beifusswurzel, *Artemisia vulgaris* (0,1 Proc.), ist butterartig, hat ein specifisches Gewicht von 0,920. Das Oel des Beifusskrautes hat ein specif. Gewicht 0,907; dasselbe enthält Cineol: $C^{10}H^{18}O$. Das Eberwurzöl, *Carlina acaulis* (1,5 Proc.), hat ein specifisches Gewicht von 1,034. Das Costuswurzelöl, *Costus speciosus* (1 Proc.), ist rechtsdrehend, specif. Gewicht 0,982. Das Peucedanumöl, *Peucedanum officinale* (0,2 Proc.), scheidet in der Kälte einen festen, bei 100° C. schmelzenden Körper ab, specif. Gewicht 0,902. Das Oel der Nelkenwurz, *Geum urbanum* (0,04 Proc.), besitzt zimmtartigen Geruch und scheidet in der Kälte Stearopten ab. Das Pimpinellwurzelöl, *Pimpinella Saxifraga* (0,025 Proc.), siedet zwischen 240 und 310° C., specif. Gewicht 0,959. Das Moschuswurzelöl, *Ferula Sumbul* (0,28 Proc.), hat ein specifisches Gewicht von 0,954.

Das Culilabanrindenöl, *Laurus Culilaban* (3,5 Proc.), enthält Eugenol: $C^{10}H^{12}O^2$, und Methyleugenol: $C^{13}H^{14}O^2$. Das Casca preciosa-Oel der Rinde von *Mespilodaphne pretiosa* (1,1 Proc.), riecht zimmtartig, specif. Gewicht 1,118. Das Angosturarindenöl, *Galipea Cusparia* (1,5 Proc.), ist linksdrehend; specif. Gewicht 0,930 bis 0,960; dasselbe enthält Cadinen:

$C^{15}H^{24}$, optisch inactives Galipen: $C^{15}H^{24}$, und das bei 260 bis 270° C. siedende inactive Galipol: $C^{15}H^{26}O$. Das Paracotorindenöl (1,5 Proc.), vom specif. Gewicht 1,018, enthält als Hauptbestandtheil Cadinen: $C^{15}H^{24}$, neben Methyleugenol: $C^{13}H^{14}O^2$. Das Wintersrindenöl: *Drimys Winteri* (0,64 Proc.), hat ein specifisches Gewicht von 0,945.

Das Tetrantheraöl wird zu 5 Proc. aus den Früchten von *Tetranthea citrata* (Lauraceae) gewonnen; specif. Gewicht 0,893, enthält Citral: $C^{10}H^{16}O$. Das Moschussamenöl, *Hibiscus Abelmoschus* (0,1 bis 0,25), erstarrt bei gewöhnlicher Temperatur, specif. Geewicht 0,900 bei 25° C.; das Möhrensamenöl, *Daucus Carota* (1,2 Proc.), ist linksdrehend, es enthält Pinen und Cineol: $C^{10}H^{18}O$, specif. Gewicht 0,87 bis 0,93. Das Chenopodiumsamenöl, *Chenopodium anthelminticum*, hat ein specifisches Gewicht von 0,900 bis 0,970; das Chenopodiumkrautöl, *Chenopodium ambrosioides* (0,25 Proc.), riecht nach Trimethylamin, specif. Gewicht 0,901. Das Perseablätteröl, *Persea gratissima*, enthält Estragol: $C^{10}H^{12}O$, specif. Gewicht 0,960. Das Hundefenchelöl, aus der ganzen Pflanze *Eupatorium foeniculaceum* dargestellt, hat ein specif. Gewicht von 0,935, es enthält Phellandren: $C^{10}H^{16}$. Das Goldruthenöl von *Solidago canadensis*, specif. Gewicht 0,859, enthält 85 Proc. Terpene, die im Wesentlichen aus Pinen und etwas Phellandren und Dipenten bestehen; die höher siedenden Antheile enthalten Cadinen: $C^{15}H^{24}$, Borneol: $C^{10}H^{18}O$, und Borneolacetat: $C^{10}H^{17}.OC^2H^3O$ (Schimmel u. Comp.). Das Helichrysumöl von *Helichrysum Stoechas*, specif. Gewicht 0,873, enthält Pinen: $C^{10}H^{16}$. Das Indigofereöl der Blätter von *Indigofera galegoides*, specif. Gewicht 1,046, enthält Benzaldehyd-Cyanwasserstoff: $C^6H^5.CHO + HCN$.

III. Stickstoffhaltige ätherische Oele

sind bisher nur in geringer Anzahl bekannt (vergl. S. 1179). Ueber die stickstoffhaltigen Oele von *Tropaeolum majus*, von *Lepidium sativum* und von *Nasturtium officinale* siehe S. 1057.

IV. Schwefelhaltige ätherische Oele

finden sich besonders in der Familie der Cruciferen vor, und gehören zum Theil zur Gruppe der Allylverbindungen. Die beststudirten davon, das Cochleariaöl, das Oel von *Allium ursinum* und das Allylsenföl, sind bereits früher (vergl. S. 767, 691 und 769) eingehender besprochen, die weniger bekannten hierbei kurz erwähnt worden. Ueber das ätherische Oel der Wurzel von *Reseda odorata* siehe S. 1057.

Das Knoblauchöl, *Oleum Allii sativi* (Ausbeute 0,09 Proc.), ist ein gelbliches, intensiv knoblauchartig riechendes Liquidum von 1,0525 specif. Gewicht bei 14,5° C. Dasselbe enthält nach Semmler kein Allylsulfid: $(C^3H^5)^2S$, und keine Terpene, sondern etwa 6 Proc. eines bei 66 bis 69° C. (unter 16 mm Druck) siedenden Disulfids: $C^6H^{12}S^2$, und etwa 60 Proc. eines bei 78 bis 80° C. (unter 15 mm Druck) siedenden Disulfids: $C^6H^{10}S^2$. Der Rest wird gebildet von Körpern der Formel $C^6H^{10}S^3$ und $C^6H^{10}S^4$.

Das Zwiebelöl, *Oleum Allii cepae* (Ausbeute 0,005 Proc.), ist ein linksdrehendes, bräunliches Liquidum von 1,041 specif. Gewicht bei 8,7° C. Das Zwiebelöl enthält nach Semmler ebenfalls kein Allylsulfid und keine Terpene, sondern als Hauptbestandtheil das bei 75 bis 83° C. (unter 10 mm Druck) siedende Disulfid: $C^6H^{12}S^2$, neben schwefelreicheren Verbindungen derselben Radicale.

Das Asa foetida-Oel, durch Destillation der *Asa foetida* mit Wasserdämpfen gewonnen, bildet eine linksdrehende, sehr unangenehm riechende Flüssigkeit von 0,970 bis 0,980 specif. Gewicht bei 15° C. Dasselbe enthält 6 bis 8 Proc. eines, wahrscheinlich mit Pinen identischen Terpens, 20 Proc. eines blau gefärbten Oels $(C^{10}H^{16}O)^n$, welches durch Einwirkung von Natrium in Cadinen: $C^{15}H^{24}$, übergeht, 45 Proc. eines bei 80 bis 85° C. (unter 9 mm Druck) siedenden Disulfids: $C^7H^{14}S^2$, 20 Proc. eines bei 126 bis 127° C. (unter 9 mm Druck) siedenden Disulfids: $C^{11}H^{20}S^2$, sowie geringe Mengen $C^8H^{16}S^2$ und $C^{10}H^{12}S^2$ (Semmler).

E. Campherarten.

Als Campherarten fasst man eine Anzahl durch Flüchtigkeit und eigenthümlichen Geruch ausgezeichnete, krystallisirbare, aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bestehende Pflanzenstoffe zusammen, welche sich meist bei der Abkühlung sauerstoffhaltiger ätherischer Oele oder beim Stehen derselben an der Luft ausscheiden. Von den zahlreichen Verbindungen, welche dieser Körperclasse angehören, sind bereits eine beträchtliche Anzahl, besonders weniger genau bekannter, bei den betreffenden ätherischen Oelen erwähnt worden (s. dort). Im Nachstehenden sollen besonders zwei der wichtigsten und am besten studirten Campherarten, der Laurineencampher (Rechts-Campher) und der Borneocampher (Rechts-Borneol), eine eingehendere Erörterung finden.

Laurineencampher: $C^{10}H^{16}O$.

Moleculargewicht: 152.
(In 100 Thln., C: 78,94; H: 10,53; O: 10,53.)

Syn.: Campher, Rechts-Campher, Camphor, Japancampher, *Camphora*.

Geschichtliches. Der Laurineencampher, gewöhnlich schlechtweg „Campher" genannt, scheint in der Mitte des 6. Jahrhunderts durch die Araber nach Europa gelangt zu sein.

Vorkommen. Der Laurineencampher findet sich in allen Theilen des in China und Japan heimischen Campherbaums, *Laurus Camphora* s. *Cinnamomum Camphora* s. *Camphora officinarum*. Die älteren Bäume enthalten den Campher meist im festen, krystallisirten Zustande (2 bis 3 Proc.), während die jüngeren Bäume, namentlich in den Zweigen und Blättern, nur Campheröl, ein Gemisch eines gegen 175° C. siedenden, mit Dipenten identischen Terpens $C^{10}H^{16}$ mit Laurineencampher und anderen Stoffen (s. unten) enthalten. Es ist daher nicht unwahrscheinlich, dass der Laurineencampher erst allmälig durch Oxydation jenes Terpens gebildet wird. Auch manche ätherische Oele, z. B. das Ros-

marinöl, das Lavendelöl, das Sassafrasöl, das Basilicumöl, enthalten Stearoptene, welche mit dem Laurineencampher identisch sind.

Bildung. Laurineencampher wird gebildet durch Oxydation von Campheröl (s. oben) und von Borneocampher mit Salpetersäure; durch Einwirkung von unterchloriger Säure auf Borneocampher oder auf Borneolchlorid: $C^{10}H^{17}Cl$ (Kachler); durch Oxydation von rechtsdrehendem Camphen (s. S. 1169) mittelst Platinmohr oder Chromsäure (Riban); durch Behandlung von rechtsdrehendem Terpentinöl mit Kaliumpermanganat; durch Oxydation von Cymol etc. Producte von der Zusammensetzung und den wesentlichen Eigenschaften des Laurineencamphers werden auch gebildet bei der Einwirkung oxydirender Agentien auf verschiedene ätherische Oele. Die hierbei entstehenden Campher unterscheiden sich theilweise nur in ihrem optischen Verhalten, indem sie zum Theil linksdrehend — der Laurineencampher ist rechtsdrehend —, zum Theil optisch inactiv sind.

Gewinnung. Der Laurineencampher wird besonders in Japan und auf der Insel Formosa in sehr primitiver Weise gewonnen, indem das zerkleinerte Wurzel- und Stammholz der älteren Campherbäume der Einwirkung von Wasserdämpfen ausgesetzt wird. Zu diesem Zweck kocht man das Campherholz in eisernen Kesseln mit Wasser direct aus, oder man lässt die in kesselartigen Gefässen entwickelten Wasserdämpfe durch das zerkleinerte, auf dem durchlöcherten Deckel derselben befindliche Holz streichen. Der mit den Wasserdämpfen verflüchtigte Campher wird in thönernen, mit Reisstroh oder Binsen gefüllten Helmen oder Töpfen, welche man über jene kesselartigen Gefässe stülpt, aufgefangen. Der an dem Stroh und den Binsen als graues, körniges Pulver sich ansetzende Campher wird alsdann herausgenommen, durch Pressen von Wasser und anhaftendem Campheröl befreit und hierauf direct in den Handel gebracht. Aus dem hierbei abfallenden Campheröl kann durch Abkühlen, namentlich nach vorhergegangener fractionirter Destillation, noch eine beträchtliche Menge Campher gewonnen werden. Die Reinigung des Rohcamphers geschieht fast ausschliesslich erst in Europa, namentlich in Paris, London, Hamburg, Holland. Der Rohcampher, welcher, abgesehen von der anhaftenden Feuchtigkeit, noch mehrere Procente Verunreinigungen enthält, wird zu diesem Zweck mit etwas Kohle, Sand, Aetzkalk oder Eisenfeile gemischt und alsdann in besonderen flachen Glaskolben, welche in einem Sandbade erhitzt werden, der Sublimation unterworfen. Anfänglich wird die Masse rasch auf 120° C. erhitzt, um alle Feuchtigkeit daraus zu entfernen, hierauf steigert man die Temperatur auf 190° C. und schliesslich allmälig auf 200° C. Der sublimirende Campher setzt sich in dem oberen Theil der lose verstopften Kolben, welche hinreichend heiss sein müssen, um die Bildung eines lockeren Sublimats zu vermeiden, als eine dichte, krystallinische Masse an. Der auf diese Weise raffinirte Campher gelangt in Gestalt von gewölbten, durchscheinenden Kuchen von 3 bis 5 kg Gewicht, die in der Mitte mit einem der Oeffnung des Sublimationsgefässes entsprechenden Loch versehen sind, in den Handel.

Das Campheröl, welches bei der Gewinnung des Rohcamphers in sehr grossen Mengen als Nebenproduct gewonnen wird, enthält in den leichter flüchtigen Antheilen, ausser kleinen Mengen von Acetaldehyd: $CH^3—CHO$, und eines gegen 160° C. siedenden Terpens: $C^{10}H^{16}$ (+ Pinen und Camphen), wie schon erwähnt, ein mit dem Dipenten identisches Terpen: $C^{10}H^{16}$, so-

wie geringe Mengen von Phellandren: $C^{10}H^{16}$. Der bei 175 bis 180° C. siedende Antheil des Campheröles vom specif. Gewicht 0,895 bis 0,900 findet als „leichtes Campheröl" als Ersatz des Terpentinöls technische Verwendung. Die höher siedenden Antheile des Campheröles enthalten ausser Campher: $C^{10}H^{16}O$, ein Sesquiterpen: $C^{15}H^{24}$, Safrol: $C^{10}H^{10}O^2$, Eugenol: $C^{10}H^{12}O^2$, Cineol: $C^{10}H^{18}O$, Fenchon: $C^{10}H^{16}O$, und wie es scheint auch Terpineol: $C^{10}H^{18}O$. Die höher siedenden Antheile des Campheröls finden als „schweres Campheröl" in Gestalt eines grünen, bei 240 bis 270° C. siedenden Liquidums vom specif. Gewicht 0,960 bis 0,970 technische Verwendung (Schimmel u. Comp., Wallach u. A.).

Eigenschaften. Der Laurineencampher bildet entweder durchscheinende, körnig krystallinische, zähe Massen, oder bei langsamer Sublimation oder Krystallisation aus Alkohol, glänzende, harte, dem hexagonalen System angehörende Krystalle. Er besitzt einen durchdringenden, eigenartigen Geruch und einen brennenden, bitterlichen Geschmack. Beim Zerreiben in einem Mörser backt er zusammen; nur nach dem Benetzen mit Alkohol oder mit Aether lässt er sich zu einem feinen Pulver zerreiben. Sein specifisches Gewicht beträgt bei 0° ein wenig über 1,0; bei 15° C. 0,993. Er schmilzt bei 175° C. und siedet bei 204° C. Seine concentrirte alkoholische Lösung lenkt den polarisirten Lichtstrahl stark nach rechts ab, die Ablenkung nimmt jedoch mit steigender Verdünnung sehr rasch ab. Auch die Natur des Lösungsmittels ist von Einfluss auf die Stärke der Drehung. In 20procentiger alkoholischer Lösung beträgt $[\alpha]_D + 44{,}22^0$ (E. Beckmann). In Wasser löst sich der Campher nur sehr wenig (etwa 1 : 1200), trotzdem besitzt eine solche Lösung noch sehr deutlich den Geruch und den Geschmack des Camphers. In Alkohol, in Aether, in Schwefelkohlenstoff, in Chloroform, in Essigsäure, in flüssigen Kohlenwasserstoffen, sowie in fetten und in ätherischen Oelen ist der Campher leicht löslich. Trotz des hohen Schmelz- und Siedepunktes verdampft derselbe schon bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich rasch. Auf Wasser geworfen, zeigen kleine Campherstückchen eine lebhafte, kreisende Bewegung, indem gleichzeitig Verdunstung und in geringem Maasse auch Lösung stattfindet. Verreibt man trockenes Chloralhydrat, Phenol, Thymol oder Menthol mit Campher, so verflüssigt sich die ganze Masse. Auch Chlorwasserstoff, sowie Stickstoffdioxyd und Schwefligsäureanhydrid verflüssigen den Campher, ohne ihn jedoch zu verändern. Schon an der Luft, rascher beim Erwärmen, verliert die in letzterem Fall resultirende Flüssigkeit Chlorwasserstoff, bezüglich Stickstoffdioxyd und Schwefligsäureanhydrid, so dass schliesslich unveränderter Campher zurückbleibt.

Kalte concentrirte Schwefelsäure löst den Campher ohne Zersetzung; auf Zusatz von Wasser scheidet er sich daher unverändert wieder aus der Lösung ab. In der Wärme findet tiefer greifende Zersetzung unter Bildung von Schwefligsäureanhydrid, Campherphoron (Camphoron): $C^9H^{14}O$, und Cymol: $C^{10}H^{14}$, statt. Wird der Campher mit rauchender Salpetersäure behandelt, oder mit Salpetersäure vom specif. Gewicht 1,37 destillirt, so schwimmt in letzterem

Fall auf dem Destillat eine ölige Flüssigkeit von der Zusammensetzung $(C^{10}H^{16}O)^2.N^2O^5$, welche in Alkohol und in Aether ohne Zersetzung löslich ist, durch Wasser aber in Campher und Salpetersäure zerlegt wird. Durch anhaltendes Kochen mit Salpetersäure geht der Campher in Camphersäure: $C^8H^{14}(CO.OH)^2$, und in Camphoronsäure: $C^9H^{14}O^6$, über. Bei der Oxydation mittelst Chromsäure wird ausser letzteren beiden Säuren, als weiteres Oxydationsproduct derselben, noch Adipinsäure: $C^6H^{10}O^4$, gebildet.

Camphersäure: $C^8H^{14}(CO.OH)^2$.

Moleculargewicht: 200.

(In 100 Theilen, C: 60,0; H: 8,0; O: 32,0.)

Syn.: Camphersäure, Rechts-Camphersäure, *Acidum camphoricum.*

Zur Darstellung der Camphersäure kocht man 150 g Campher mit 2 Liter Salpetersäure von 1,37 specif. Gewicht in einem mit Rückflusskühler (einem mit Gyps eingekitteten langen Glasrohr) versehenen langhalsigen Kolben, bis sich nach dem Erkalten kein Campher mehr abscheidet. Die Lösung wird alsdann eingedampft und der Rückstand aus heissem Wasser umkrystallisirt. Um die Camphersäure ganz von Campher zu befreien, löst man sie in Kaliumcarbonatlösung und fällt die concentrirte Lösung mit Salpetersäure.

Eigenschaften. Die Camphersäure krystallisirt aus heissem Wasser in farblosen, geruchlosen, bei 186,5° C. schmelzenden Blättchen, welche leicht in heissem Wasser (1 : 8) und in Alkohol, schwer in kaltem Wasser (1 : 40 bei 15° C.) und in Chloroform löslich sind. Beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt zerfällt sie in Wasser und Camphersäureanhydrid: $C^8H^{14}\begin{cases}CO\\CO\end{cases}>O$, welches in glänzenden, bei 217° C. schmelzenden Nadeln sublimirt. Die gleiche Verbindung resultirt, wenn Camphersäure 10 Minuten lang mit einer äquivalenten Menge Essigsäureanhydrid und einem Körnchen Chlorzink gekocht wird. Durch mehrstündiges Erhitzen mit der drei- bis vierfachen Menge H^2SO^4 im Wasserbade geht die Camphersäure, unter CO-Entwickelung, in Sulfocamphylsäure: $C^9H^{16}SO^2 + 2H^2O$, über. Die Lösungen der Camphersäure lenken den polarisirten Lichtstrahl nach rechts ab. Die Camphersäure ist zweibasisch; von ihren Salzen, den Camphoraten, sind die der Alkalimetalle, des Calciums, Baryums und Magnesiums, in Wasser leicht löslich und krystallisirbar. Das Calciumcamphorat zerfällt bei der trockenen Destillation in Calciumcarbonat und Campherphoron: $C^9H^{14}O$ (Camphoron), eine bei 200° C. siedende, pfefferminzartig riechende Flüssigkeit von ketonartigem Charakter, welche isomer mit dem Phoron aus Aceton (s. S. 337) ist:

$$C^8H^{14}(CO.O)^2Ca = CaCO^3 + C^9H^{14}O.$$

Bei der Oxydation mit $KMnO^4$ liefert das Campherphoron *α*-Methylglutarsäure (s. S. 488). Schmelzendes Kalihydrat führt die Camphersäure in Isopropylbernsteinsäure (s. S. 489) über.

Eine mit der Rechts-Camphersäure im Schmelzpunkt, in der Krystallform, in der Löslichkeit und in den chemischen Eigenschaften übereinstimmende, jedoch linksdrehende Camphersäure wird durch Einwirkung von Salpetersäure auf den Links-Campher von *Matricaria Parthenium* erhalten. Optisch inactive Camphersäure, Para-Camphersäure, vom Schmelz-

punkt 202 bis 203° C., resultirt beim Abdampfen gleicher Mengen von Rechts- und Links-Camphersäure, sowie bei der Oxydation von optisch inactivem Campher, besonders von Lavendelcampher.

Eine zweite optisch inactive Camphersäure, Meso-Camphersäure, entsteht beim Erhitzen von Rechts- und Links-Camphersäure mit Jod- oder Chlorwasserstoffsäure, sowie mit Wasser auf 180 bis 220° C., oder besser mit der dreifachen Menge Eisessig und Salzsäure von 25 Proc. vier bis fünf Stunden auf 170 bis 180° C. (neben Para-Camphersäure). Dieselbe findet sich auch in der Mutterlauge von der Darstellung der gewöhnlichen Camphersäure. Undeutliche, bei 113° C. schmelzende Krystalle, die beim längeren Kochen mit verdünnter Salzsäure in Para-Camphersäure übergehen.

Die aus Rechts-Camphersäure erhaltene Meso-Camphersäure lässt sich durch fractionirte Krystallisation in Rechts-Camphersäure und Links-Isocamphersäure: $C^{10}H^{16}O^4$, welche bei 171 bis 172° C. schmilzt, zerlegen, die aus Links-Camphersäure erhaltene Meso-Camphersäure in Links-Camphersäure und Rechts-Isocamphersäure: $C^{10}H^{16}O^4$, welche ebenfalls bei 171 bis 172° C. schmilzt, spalten. Die gleiche Zerlegung erfolgt auch durch Einwirkung von Acetylchlorid bei gewöhnlicher Temperatur, wodurch Rechts- und Links-Camphersäure in Anhydride übergehen, Rechts- und Links-Isocamphersäure dagegen nicht verändert werden und sich dem Reactionsproduct daher durch Sodalösung entziehen lassen.

Rechts- und Links-Isocamphersäure vereinigen sich zu inactiver Isocamphersäure: $C^{10}H^{16}O^4$, welche bei 191° C. schmilzt. Camphersäure und Isocamphersäure stehen zu einander in derselben Beziehung wie Maleïnsäure und Fumarsäure (s. S. 59).

Prüfung. Die Reinheit der arzneilich angewendeten Camphersäure ergiebt sich durch das Aeussere, den Schmelzpunkt und die vollständige Flüchtigkeit. Die wässerige Lösung derselben sei frei von Salzsäure, Schwefelsäure und Salpetersäure. 1 g der zuvor getrockneten Camphersäure erfordere in der mit Wasser bis zur beginnenden Trübung versetzten alkoholischen Lösung (Phenolphtaleïn als Indicator) zur Sättigung 10 ccm Normal-Kalilauge (1 ccm Normal-Kalilauge entspricht 0,1 g $C^{10}H^{16}O^4$).

Camphoronsäure: $C^9H^{14}O^6$ oder $C^9H^{11}(CO.OH)^3$, Trimethyltricarballylsäure, ist in der Mutterlauge von der Darstellung der Camphersäure enthalten. Sie krystallisirt aus Wasser in feinen Nadeln, welche, bei 100° C. getrocknet, bei 136° C. schmelzen, unter Bildung des Anhydrids: $C^9H^{12}O^5$. Sie ist eine dreibasische Säure. Bei der trockenen Destillation zerfällt die Camphoronsäure in Trimethylbernsteinsäure: $C^4H^3(CH^3)^3O^4$, Isobuttersäure, CO^2, H^2O und Kohle.

Phosphorsäureanhydrid oder geschmolzenes Chlorzink zerlegen bei der Destillation den Campher in Cymol: $C^{10}H^{14}$, und Wasser:

$$C^{10}H^{16}O = C^{10}H^{14} + H^2O.$$

Neben Cymol entstehen hierbei in Folge secundärer Processe Toluol, Xylol, Mesitylen, Pseudocumol, Durol etc. Glatter verläuft die Ueberführung des Camphers in Cymol durch Destillation desselben (2 Thle.) mit Phosphorpentasulfid (1 Thl.):

$$5\,C^{10}H^{16}O + P^2S^5 = 5\,C^{10}H^{14} + P^2O^5 + 5\,H^2S.$$

Neben Cymol wird bei letzterer Reaction auch eine geringe Menge von Thiocymol: $C^{10}H^{13}.SH$, gebildet.

Chlorgas wirkt auf trockenen Campher nur wenig ein. Bei der Ein-

wirkung von Chlor auf eine alkoholische Campherlösung wird schwer löslicher α-Chlorcampher: $C^{10}H^{15}ClO$, Schmelzpunkt 92° C., und leichter löslicher β-Chlorcampher: $C^{10}H^{15}ClO$, Schmelzpunkt 100° C., gebildet. Brom führt je nach den obwaltenden Bedingungen den Campher in Campherdibromid: $C^{10}H^{16}Br^2O$, bezüglich in Monobromcampher: $C^{10}H^{15}BrO$, und Dibromcampher: $C^{10}H^{14}Br^2O$, über (s. unten). Erhitzt man den Campher mit $^1/_5$ Thl. Jod längere Zeit am Rückflusskühler und destillirt dann ab, bis das Thermometer 170° C. zeigt, so verbleibt im Rückstande Carvacrol: $C^{10}H^{14}O$ (s. S. 1000), welches durch Lösen in Natronlauge und Wiederabscheiden durch Salzsäure leicht daraus gewonnen werden kann. Das auf diese Weise gewonnene Carvacrol wurde früher Campherkreosot genannt. Ausser Carvacrol entstehen hierbei Aethyl-Xylol: $C^6H^3(CH^3)^2C^2H^5$, Tetramethylbenzol: $C^6H^2(CH^3)^4$, und der Kohlenwasserstoff: $C^{10}H^{20}$.

Phosphorpentachlorid führt den Campher in die krystallisirbaren Chloride $C^{10}H^{16}Cl^2$ und $C^{10}H^{15}Cl$ über.

Lässt man Natrium auf eine bei 90° C. gesättigte Lösung von Campher in Toluol einwirken, so scheidet sich nach Baubigny ein Gemenge von Natriumcampher: $C^{10}H^{15}NaO$, und von Natriumborneol: $C^{10}H^{17}NaO$, aus:

$$2\,C^{10}H^{16}O + 2\,Na = C^{10}H^{15}NaO + C^{10}H^{17}NaO.$$

Wird alsdann das Gemenge beider Natriumverbindungen in einem Strom von Kohlensäureanhydrid auf 100° C. erhitzt, so gehen sie über in camphocarbonsaures und borneolcarbonsaures Natrium:

$$C^{10}H^{15}NaO + C^{10}H^{17}NaO + 2\,CO^2 = C^{10}H^{15}O{-}CO.ONa + C^{10}H^{17}O{-}CO.ONa.$$

Schüttelt man letzteres Gemenge mit Wasser, so scheidet sich aus der filtrirten Lösung, in Folge einer Zersetzung des borneolcarbonsauren Natriums:

$$C^{10}H^{17}O{-}CO.ONa + H^2O = NaHCO^8 + C^{10}H^{18}O$$

allmälig + Borneol: $C^{10}H^{18}O$, aus; aus dem Filtrat davon kann durch Säuren krystallinische Camphocarbonsäure: $C^{10}H^{15}O{-}CO.OH$, abgeschieden werden. Letztere schmilzt bei 128° C. und zerfällt bei nur wenig höherer Temperatur in Campher und Kohlensäureanhydrid.

In geringer Menge wird + Borneol aus Laurineencampher auch gebildet beim Kochen des letzteren mit alkoholischer Kalilauge. Ein Theil des Camphers verharzt hierbei, ein anderer Theil geht in die einbasische Campholsäure: $C^{10}H^{18}O^2$, über. Letztere Säure entsteht auch beim Leiten von Campherdampf über Natronkalk, der auf 400° C. erhitzt ist, sowie bei der Einwirkung von Kalium auf eine Lösung von Campher in Petroleum. Farblose, bei 95° C. schmelzende Prismen oder Blättchen, die sublimirbar und mit Wasserdämpfen flüchtig sind. Bei der Oxydation mit Salpetersäure geht die Campholsäure in Camphersäure: $C^{10}H^{16}O^4$, und in Camphoronsäure: $C^9H^{14}O^6$, über.

Löst man Natrium (1 Atom) durch Erwärmen in einer Lösung von Campher (1 Mol.) in Toluol auf und fügt unter Abkühlen Ameisensäure-Aethyläther (1 Mol.) zu, so wird Campheraldehyd: $C^{10}H^{15}O.CHO$, gebildet. Zu dessen Abscheidung giesst man das Reactionsproduct nach längerem Stehen in Eiswasser, säuert die wässerige Lösung mit Essigsäure an und schüttelt sie mit Aether aus. Farblose, bei 77° C. schmelzende Krystallmasse, welche die Eigenschaften einer Säure besitzt. Eisenchlorid ruft in alkoholischer Lösung eine Violettfärbung hervor (Claisen).

Durch Erhitzen mit Zinkstaub wird der Campher in Benzol, Toluol, Paraxylol, Pseudocumol und Cymol übergeführt. Letztere Verbindung wird in beträchtlicher Menge auch gebildet beim Leiten von Campherdampf durch ein glühendes Rohr.

Versetzt man eine alkoholische Campherlösung mit einer concentrirten wässerigen Lösung von salzsaurem Hydroxylamin und einer zur Zerlegung des letzteren erforderlichen Menge Natriumcarbonat, so bildet sich nach achttägigem Stehen Campheroxim: $C^{10}H^{16}{=}N{-}OH$. Durch Abdestilliren des Alkohols, Ausschütteln des Rückstandes mit Aether und Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol resultirt das Campheroxim in langen, farblosen, campherartig riechenden, bei 118° C. schmelzenden Nadeln, die unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether sind. Durch Kochen mit Acetylchlorid geht das Campheroxim in Campholensäurenitril: $C^9H^{15}{-}CN$ (flüssig, Siedepunkt 224° C.), über. Letzteres wird durch Kochen mit Kalilauge in die flüssige, bei 255 bis 256° C. siedende Campholensäure: $C^9H^{15}{-}CO.OH$, übergeführt. Durch Einwirkung von Natrium in alkoholischer Lösung wird das Campheroxim in Bornylamin: $C^{10}H^{17}.NH^2$, eine bei 159° C. schmelzende Base, das Campholensäurenitril dagegen in eine flüssige, bei 195° C. siedende Base, das Camphylamin: $C^{10}H^{17}.NH^2$, verwandelt.

Phenylhydrazin verbindet sich mit dem Campher zu einem flüssigen Phenylhydrazid: $C^{10}H^{16}{=}N{-}NH.C^6H^5$.

Anwendung. Der Campher dient zum innerlichen und namentlich zum äusserlichen arzneilichen Gebrauch (Campherspiritus, Campheröl, Campherwein, Campherpflaster etc.). Er findet ferner Anwendung zum Räuchern, sowie zum Conserviren von Pelzwerk, Wollwaaren etc. gegen Motten und andere Insecten.

Prüfung. Die gute Beschaffenheit des Camphers ergiebt sich durch das Aeussere, die vollständige Flüchtigkeit, die Löslichkeit in Alkohol, den Schmelzpunkt (175° C.) und durch das specifische Gewicht. Auf Wasser geworfen, schwimme derselbe; salmiakhaltiger Campher würde darin untersinken.

Monobromcampher: $C^{10}H^{15}BrO$. *Camphora monobromata*, α-Bromcampher. Wird gepulverter Campher mit etwas mehr als der gleichen Gewichtsmenge Brom zusammengebracht, so wird im Wesentlichen Campherdibromid: $C^{10}H^{16}OBr^2$, gebildet. Letztere Verbindung entsteht noch leichter, wenn man den Campher zuvor in Chloroform löst. Das Campherdibromid bildet ein rothes, schon beim Aufbewahren sich rasch zersetzendes Krystallpulver. Erhitzt man obiges Einwirkungsproduct von Brom auf Campher sofort im Wasserbade, so wird unter Entwickelung von Bromwasserstoff Monobromcampher gebildet:

$$C^{10}H^{16}OBr^2 = HBr + C^{10}H^{15}BrO.$$

Zur Darstellung des Monobromcamphers bringt man in einen geräumigen Kolben 30 Thle. zerriebenen Camphers und fügt allmälig 32 Thle. trockenen Broms zu. Sobald sich die Masse verflüssigt hat, erwärmt man dieselbe im Wasserbade, und zwar so lange, bis die Entwickelung von Bromwasserstoff nachlässt. Hierauf setzt man zu dem Kolbeninhalt etwa die drei- bis vierfache Menge heissen Wassers, schüttelt die Masse tüchtig durch, sammelt alsdann nach dem Erkalten den weiss gewordenen Monobromcampher und krystallisirt ihn nach dem Abtrocknen aus heissem Alkohol oder heissem Ligroin um. In den Mutterlaugen ist eine kleine Menge des leicht löslichen, bei 61° C. schmelzenden β-Bromcamphers: $C^{10}H^{15}BrO$, enthalten.

Der Monobromcampher bildet farblose, nadelförmige, campherartig riechende Krystalle, welche bei 76° C. schmelzen. Er siedet ohne Zersetzung bei 274° C. Bei gewöhnlicher Temperatur sublimirt er nicht, wohl aber, sobald er über seinen Schmelzpunkt hinaus erhitzt wird. Er löst sich in den-

selben Flüssigkeiten wie der Laurineencampher, nur in kaltem Alkohol ist er weit weniger löslich. Bei längerem Erhitzen mit Wasser erleidet er eine Zersetzung in Campher, Bromwasserstoff und Brom. Alkoholische Kalilösung ist ohne Einwirkung auf denselben, wogegen Silberoxyd bei Gegenwart von Chloroform ihn zersetzt, indem sich Bromsilber, Silber, Kohlensäureanhydrid und eine ölige Substanz bildet. In alkoholischer Lösung mit Natriumamalgam oder mit Silbernitrat zusammengebracht, verwandelt sich der Monobromcampher wieder in gewöhnlichen Campher. Hydroxylamin führt den Monobromcampher in Campheroxim (s. oben) über.

Wird der Monobromcampher mit der vierfachen Menge Salpetersäure einige Stunden auf dem Sandbade erhitzt, so wird neben Camphersäure der in kaltem Alkohol fast unlösliche Bromnitrocampher: $C^{10}H^{14}Br(NO^2)O$, gebildet. Rhombische, bei 105° C. schmelzende Prismen. Letztere Verbindung wird durch alkoholische Kalilauge in Nitrocampher: $C^{10}H^{15}(NO^2)O$, eine schwach gelbe, bröcklige, in alkalischen Flüssigkeiten leicht lösliche Masse, übergeführt. Wird eine derartige alkalische Lösung mit Natriumamalgam behandelt, so geht der Nitrocampher in Amidocampher: $C^{10}H^{15}(NH^2)O$, über. Letzterer scheidet sich hierbei allmälig als dickes, durchdringend riechendes, bei 246° C. ohne Zersetzung siedendes Oel von basischen Eigenschaften aus, welches beim Erkalten wachsartig erstarrt. Die gleiche Verbindung entsteht durch Reduction von Isonitrosocampher (s. unten) mit Zink und Essigsäure.

Der Monobromcampher findet eine beschränkte Anwendung als innerliches Arzneimittel. Seine Reinheit ergiebt sich durch die Farblosigkeit der Krystalle, die vollständige Flüchtigkeit derselben und den bei 76° C. liegenden Schmelzpunkt.

Dibromcampher: $C^{10}H^{14}Br^2O$, existirt in zwei isomeren Modificationen. *α*-Dibromcampher entsteht beim Erhitzen gleicher Molecüle Monobromcampher und Brom mit wenig Chloroform am Rückflusskühler. Rhombische, bei 61° C. schmelzende Krystalle, die durch Natriumamalgam und durch alkoholische Kalilauge wieder in Monobromcampher übergehen. *β*-Dibromcampher wird gebildet beim Erhitzen von Bromcampher mit überschüssigem Brom auf 125° C. Rhombische, bei 115° C. schmelzende Krystalle, die durch Natriumamalgam zum Theil in die flüssige, bei 255° C. siedende Campholensäure: $C^9H^{15}—CO.OH$ (s. oben), verwandelt werden.

Ueber *α*- und *β*-Chlorcampher siehe S. 1247. *γ*-Chlorcampher: $C^{10}H^{15}ClO$, soll als eine farblose, krystallinische, nach Wheeler bei 95° C., nach Cazeneuve bei 124° C. schmelzende Masse entstehen beim Eintragen von Campher in eine concentrirte wässerige Lösung von unterchloriger Säure. Durch Erwärmen mit alkoholischer Kalilauge auf 80° C. geht der *γ*-Chlorcampher in Oxycampher: $C^{10}H^{15}(OH)O$, über; farblose, campherartig riechende, mit Wasserdämpfen flüchtige, bei 137° C. schmelzende Nadeln.

Dichlorcampher: $C^{10}H^{14}Cl^2O$, entsteht durch vollständige Sättigung einer auf 80 bis 90° C. erwärmten Lösung von 76 Thln. Campher in 23 Thln. absoluten Alkohols mit Chlor. Farblose, bei 96° C. schmelzende Prismen.

Isonitrosocampher: $C^8H^{14}<\begin{matrix}C=N.OH\\ |\\ CO\end{matrix}$, bildet kleine, federbartartig gruppirte, bei 153 bis 154° C. schmelzende Prismen. Zu dessen Darstellung löst man 15,2 g Natrium in einer Lösung von 102 g Campher in 500 g wasserfreiem Aether und trägt in diese, mit Eiswasser gekühlte Flüssigkeit allmälig 78 g Amylnitrit ein. Hierauf schüttelt man die Mischung mit Wasser, säuert die wässerige Lösung mit Essigsäure an und krystallisirt das Aus-

geschiedene aus Ligroin um. Salpetrige Säure führt den Isonitrosocampher in Eisessiglösung in Campherchinon: $C^8H^{14}(CO)^2$, über; goldgelbe, süsslich riechende, bei 198° C. schmelzende, sublimirbare Nadeln. Durch Reduction mit Zinkstaub und Salzsäure geht das Campherchinon in *α*-Oxycampher: $C^{10}H^{14}<\begin{matrix}CH.OH\\|\\CO\end{matrix}$, über; Schmelzp. 204° C. Der *α*-Oxycampher ist arzneilich empfohlen.

Links-Campher: $C^{10}H^{16}O$ (Matricariacampher, Mutterkrautcampher). Das durch Destillation des blühenden Krautes von *Pyrethrum Parthenium* mit Wasserdämpfen gewonnene ätherische Oel scheidet bei der Aufbewahrung, besonders in der Kälte, reichliche Mengen eines Stearoptens ab, welches in allen seinen Eigenschaften, bis auf das Drehungsvermögen, mit dem Laurineencampher übereinstimmt. Derselbe Links-Campher findet sich auch in dem Oel von *Tanacetum vulgare*. Der Links-Campher schmilzt bei 175° C. und siedet bei 204° C., lenkt jedoch den polarisirten Lichtstrahl ebenso stark nach links ab, wie der Laurineencampher es nach rechts thut. Bei der Oxydation mit Salpetersäure geht er in Links-Camphersäure (s. S. 1245) über. Links-Campher wird auch gebildet bei der Oxydation von Camphen, welches aus linksdrehendem Terpentinöl bereitet ist, mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure, sowie bei der Oxydation von Links-Borneo-Campher mit Salpetersäure.

Inactiver Campher (+, — Campher): $[C^{10}H^{16}O]^2$, entsteht durch Vermischen gleicher Theile + und — Campher in alkoholischer Lösung, sowie durch Oxydation von inactivem Camphen und Borneol. Schmelzp. 178,6° C.

Das Caryophyllin: $C^{20}H^{32}O^2$, welches in den Gewürznelken enthalten ist, kann als polymer mit dem Laurineencampher betrachtet werden. Es bildet seidenglänzende, farb- und geruchlose Nadeln, die bei 285° C. sublimiren. Bei der Oxydation mit kalter rauchender Salpetersäure geht es in Caryophyllinsäure: $C^{20}H^{32}O^6$, über (E. Mylius).

Borneocampher: $C^{10}H^{18}O$ oder $C^{10}H^{17}.OH$.

Borneol, Rechts-Borneol, Baroscampher, Barascampher, Sumatracampher.

Der Borneocampher findet sich fertig gebildet vor in den Höhlungen älterer Stämme des auf Borneo und Sumatra heimischen *Dryobalanops Camphora*. In den jüngeren Stämmen findet sich neben festem Borneol ein Oel, das natürliche Campheröl, welches aus einem Gemisch von Borneol, Borneen: $C^{10}H^{16}$ (Camphen), einem Sesquiterpen: $C^{15}H^{24}$, und vielleicht anderen Körpern besteht. + Borneol kommt ferner vor im Rosmarinöl, Lavendelöl, Siam-Cardamomenöl und vielleicht auch in anderen ätherischen Oelen. Auch als zusammengesetzter Aether findet sich das Borneol in manchen ätherischen Oelen vor, jedoch ist es hier meist noch zweifelhaft, ob es sich um Abkömmlinge des +, — oder inactiven Borneols handelt. Das Gleiche gilt von dem Vorkommen des Borneols im Bernstein: Bernsteincampher. Künstlich entsteht der Borneocampher beim Erhitzen von Laurineencampher (siehe S. 1247) oder von Borneen (s. unten) mit alkoholischer Kalilauge, sowie bei successiver Behandlung von Laurineencampher mit Natrium, Kohlensäureanhydrid und Wasser (s. S. 1247).

Leichter erfolgt die Ueberführung von Laurineencampher in Borneocampher, wenn man ersteren in der zehnfachen Menge Alkohol von 96 Proc. löst und in diese Lösung allmälig Natrium in dünnen Stückchen (die gleiche Menge des Camphers) einträgt. Nach beendeter Reaction wird der Alkohol

abdestillirt, der Rückstand mit Wasser behandelt und der abgeschiedene Borneocampher nach dem Trocknen durch Sublimation oder durch Umkrystallisiren aus Petroleumäther gereinigt (Wallach). Das auf diese Weise erhaltene Borneol „Handelsborneol" enthält etwa 20 Proc. Isoborneol (siehe unten); in Folge dessen schmilzt es erst bei 206 bis 207° C.

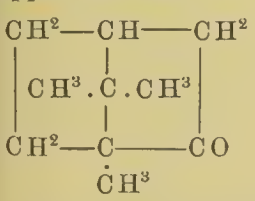
Der Borneocampher ist dem Laurineencampher sehr ähnlich. Er kommt in kleinen, durchsichtigen, leicht zerreiblichen, hexagonalen Krystallfragmenten vor von campher- und zugleich pfefferartigem Geruch. Er schmilzt bei 203° C. und siedet bei 212° C. Seine alkoholische Lösung lenkt den polarisirten Lichtstrahl nach rechts ab. Er ist leichter als Wasser. Salpetersäure verwandelt den Borneocampher zunächst in Laurineencampher, bei weiterer Einwirkung in Camphersäure und Campholsäure. Durch Phosphorpentachlorid oder durch starke Salzsäure (1 Thl. Borneol mit 8 bis 10 Thln. rauchender Salzsäure im geschlossenen Gefäss auf 100° C. erhitzt) geht das Borneol in das krystallisirbare, bei 157° C. schmelzende, campherartig riechende Bornylchlorid: $C^{10}H^{17}Cl$, über. Letzteres wird durch Kochen mit Anilin in inactives Camphen: $C^{10}H^{16}$ (s. S. 1169), Borneocamphen, verwandelt. Beim Erhitzen mit Phosphorsäureanhydrid zerfällt der Borneocampher in Wasser und Borneen: $C^{10}H^{16}$, welches mit Camphen und mit dem in dem natürlichen Borneo-Campheröl vorkommenden Kohlenwasserstoff identisch zu sein scheint. Wird Borneol mit organischen Säuren erhitzt, so werden, besonders bei Gegenwart einer geringen Menge concentrirter Schwefelsäure, unter Abspaltung von Wasser, zusammengesetzte Aether gebildet. Solche Aether kommen in manchen ätherischen Oelen natürlich vor, und zwar zum Theil in rechtsdrehender, zum Theil in linksdrehender Form. Diese Borneoläther erleiden bei der directen Destillation und bei der Destillation mit Wasserdämpfen eine Zersetzung.

Borneolformiat: $C^{10}H^{17}.OCHO$, siedet bei 90° C. (10 mm Druck): specif. Gewicht 1,013 bei 15° C.; Borneolacetat: $C^{10}H^{17}.OC^2H^3O$, siedet bei 98° C. (10 mm Druck): specif. Gewicht 0,991 bei 15° C., Schmelzp. 29° C.; beide riechen nach Tannennadeln. Borneolvalerianat: $C^{10}H^{17}.OC^5H^{11}O$. siedet bei 128 bis 130° C. (10 mm Druck): specif. Gewicht 0,956 bei 15° C.

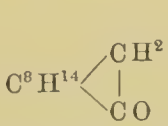
Beim Eintragen von Brom in eine Lösung von Borneocampher in Ligroin scheiden sich gelbrothe Blätter oder Nadeln des sehr unbeständigen Bromids: $C^{10}H^{18}OBr^2$, aus. Auch mit Brom- und Jodwasserstoff verbindet sich der Borneocampher zu unbeständigen Verbindungen $(C^{10}H^{18}O)^2HBr$ und $(C^{10}H^{18}O)^2HJ$.

Mit Chloral und Bromal vereinigt sich das Borneol beim gelinden Erwärmen zu gut krystallisirenden (aus Petroleumäther) Verbindungen: $C^{10}H^{18}O$, $CCl^3.COH$ (Schmelzp. 55,5° C.) und $C^{10}H^{18}O$, $CBr^3.COH$ (Schmelzp. 98,5° C.).

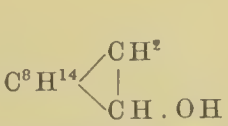
Nach seinem chemischen Verhalten steht das Borneol zu dem Laurineencampher in dem Verhältniss, wie ein secundärer Alkohol zu einem Keton. Der Laurineencampher enthält die Gruppe CO, der Borneocampher die Gruppe CH.OH:



oder



Laurineencampher (Bredt)



Borneocampher.

Der naturelle Borneocampher findet sich kaum im europäischen Handel; er wird am Productionsort und in China als Räucher- und Conservirungsmittel verwendet.

Isoborneol: $C^{10}H^{17}.OH$, wird gebildet, wenn 100 g Camphen beliebigen Ursprungs (s. S. 1169) mit einem Gemisch von 250 g Eisessig und 10 g Schwefelsäure von 50 Proc. einige Stunden lang auf 50 bis 60° C. erwärmt werden. Nachdem die Mischung vollständig klar geworden ist, wird das gebildete Isoborneolacetat durch Wasser abgeschieden, mit einer Lösung von 50 g KOH in 250 g Alkohol durch Kochen verseift, hierauf der Alkohol abdestillirt, das Isoborneol durch Wasser gefällt und schliesslich aus Petroleumäther umkrystallisirt (Bertram, Walbaum).

Das Isoborneol krystallisirt in dünnen, federartigen, ausserordentlich leicht sublimirenden Blättchen, welche leichter löslich sind als das Borneol. Es schmilzt im beiderseitig geschlossenen Capillarröhrchen bei 212° C. Das Isoborneol riecht ähnlich wie das Borneol. Bei der Oxydation mit Salpetersäure liefert es Rechts-Laurineencampher. Durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure (1 : 2) wird es in Camphen verwandelt; Borneol bleibt unter diesen Bedingungen unverändert.

Links-Borneol: $C^{10}H^{18}O$, stimmt in seinen Eigenschaften bis auf das Drehungsvermögen (letzteres kommt ihm in gleichem Maasse, jedoch im entgegengesetzten Sinne zu) mit dem Rechts-Borneocampher überein. Aus Links-Borneol besteht der Ngai-Campher, welcher aus der in China heimischen *Blumea balsamifera* gewonnen wird. Letzterem Campher sehr ähnlich, vielleicht sogar damit identisch, ist der ebenfalls linksdrehende Krappcampher, welcher im Fuselöl des durch Gährung des Krappwurzelzuckers erhaltenen Aethylalkohols enthalten ist. Links-Borneol findet sich ferner, sowohl frei, als auch in Gestalt von zusammengesetzten Aethern, im Baldrianöle, Kessowurzelöle, Citronellöle, Mutterkrautöle und in vielen Fichtennadelölen, besonders in dem von *Pinus nigra* (Bertram, Walbaum, Kremers u. A.). Die linksdrehenden Isomeren des Borneocamphers liefern bei der Einwirkung von Salpetersäure linksdrehenden Campher der Formel $C^{10}H^{16}O$.

Inactives Borneol (+, —Borneol): $[C^{10}H^{18}O]^2$, entsteht durch Vermischen gleicher Theile + und —Borneol in alkoholischer Lösung, sowie durch Reduction von inactivem Laurineencampher. Dasselbe entspricht, bis auf das fehlende Drehungsvermögen, in seinen Eigenschaften dem gewöhnlichen Borneol. Schmelzpunkt 210,5° C.

Ledumcampher: $C^{15}H^{26}O$, ist in dem ätherischen Oel von *Ledum palustre* enthalten. Er bildet farblose, prismatische, bei 104 bis 105° C. schmelzende Krystalle, deren Lösung in concentrirter Schwefelsäure durch einen Tropfen Salpetersäure violett gefärbt wird. Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf 150° C. entsteht ein bei 264° C. siedendes Sesquiterpen: $C^{15}H^{24}$ (Rizza, Hjelt).

F. Harze.

Mit dem Namen „Harze, *Resinae*“ bezeichnet man eine Gruppe wenig charakterisirter und in Folge dessen in chemischer Beziehung auch wenig bekannter Stoffe, welche als Ausscheidungsproducte (Secrete) besonders im Pflanzenreich, meist in Begleitung von ätherischen Oelen, vorkommen. Ein Theil der Harze scheint in naher Beziehung zu den Terpenen zu stehen, da letztere, wie bereits S. 1162 erörtert wurde, an der Luft insofern eine Veränderung erleiden, als sie in Folge einer

Aufnahme von Sauerstoff sich allmälig verdicken und schliesslich in Stoffe von dem Charakter der Harze übergehen, andererseits die ätherischen Oele in der lebenden Pflanze, wenigstens zum Theil, aus den Harzen hervorgehen. Trotz dieser anscheinend nahen Beziehungen zwischen Harzen und ätherischen Oelen ist es bisher nicht gelungen, eines der natürlich vorkommenden Pflanzenharze durch Oxydation der betreffenden ätherischen Oele zu erhalten, oder umgekehrt ein Harz durch Reduction wieder in ein ätherisches Oel zu verwandeln. In manchen Fällen sind die Harze nicht als Ausscheidungsproducte des normalen pflanzlichen Stoffwechsels, sondern nur als pathologische Umwandlungsproducte von Pflanzenbestandtheilen zu betrachten, deren Entstehung auf äussere Einflüsse, zum Theil auch auf gewaltsame Eingriffe der Menschenhand zurückzuführen ist. Ob es sich bei diesen pathologischen Producten um Umwandlungsproducte der Gerbstoffe, der Zellwand oder des Amylums, oder um Einwirkungsproducte von Gerbstoffen auf Cellulose, Stärke und ähnliche Körper handelt, ist zweifelhaft. Ueberhaupt lässt sich zur Zeit kaum angeben, welche Pflanzenstoffe zur Bildung von Harzen speciell befähigt sind.

Vorkommen. Die Form, in der die Harze im Pflanzenreiche auftreten, ist bei den verschiedenen Pflanzenarten eine verschiedene. Gewöhnlich finden sie sich gemengt mit ätherischem Oel oder gelöst in demselben in besonderen Secreträumen oder Gängen — Harzgängen —, welche durch schizogene Erweiterung der Intercellularräume entstanden sind, häufig sind sie jedoch auch gemengt mit Schleim, Gummi etc. in Gestalt von Milchsaft in besonderen Gefässen oder Zellen in den Pflanzen enthalten. Bisweilen durchdringen auch die Harze die Zellwände der betreffenden Pflanzentheile, oder sie dienen als Ausfüllmasse von Holzzellen und Gefässen, oder sie finden sich in grösseren oder geringeren Massen ohne bestimmte Ausdehnung in den Pflanzen und quellen dann nicht selten an der Oberfläche derselben hervor. Die Bildung der Harze findet in einer besonderen, die Secreträume, bezw. die Zellen oder Harzcanäle oder Harzbehälter auskleidenden Schicht, der resinogenen Schicht, statt (A. Tschirch).

Im Thierreich kommen nur wenige Harze vor, wie z. B. im Moschus und im Castoreum; die im Mineralreich sich findenden harzähnlichen Körper, die sogenannten fossilen Harze, sind zweifellos vegetabilischen Ursprungs, wenn sie auch nach dem Vorkommen und theilweise nach ihrer äusseren Beschaffenheit als Mineralien bezeichnet werden können. Einige Harze werden auch bei rein chemischen Processen gebildet, so z. B. bei der Einwirkung von Kalihydrat auf Aldehyde, bei gewissen Oxydationsprocessen, bei der trockenen Destillation kohlenstoffreicher organischer Verbindungen (die Brenz- und Brandharze des Theers) etc.

Gewinnung. Eine sehr beträchtliche Anzahl von Harzen tritt aus der Oberfläche der betreffenden Pflanzentheile, besonders aus Bäumen, freiwillig, oder aus Einschnitten, welche in dieselben gemacht werden,

aus und kann nach der Erhärtung direct gesammelt werden. Andere Harze werden durch Anschwelen der harzliefernden Bäume oder durch Auskochen der zerkleinerten Pflanzentheile mit Wasser oder endlich durch Extrahiren derselben mit Alkohol und Abdestilliren dieses Lösungsmittels gewonnen. Von beigemengtem ätherischem Oel befreit man die Harze durch Destillation mit Wasserdämpfen, von Gummi und Schleim trennt man sie durch Behandlung mit Alkohol. Letzterer löst die Harze auf, nicht dagegen den beigemengten Schleim etc. Bei dieser technischen Gewinnung erleiden die Harze mannigfache Veränderungen, so dass die Harze des Handels sich in ihren Eigenschaften und in ihrer Zusammensetzung wesentlich von den Producten unterscheiden, welche die Pflanze direct als Ausscheidungsproduct liefert.

Eigenschaften. Die eigentlichen Harze bilden mehr oder minder spröde, amorphe Massen mit muscheligem, durchaus nicht krystallinischem Bruche. Sie sind zum Theil durchsichtig oder doch wenigstens in dünnen Splittern durchscheinend. Beim Reiben werden sie negativ elektrisch. In reinem Zustande sind die Harze farb-, geruch- und geschmacklos; einige sind in diesem Zustande sogar krystallisirbar. In Folge einer Beimengung von ätherischem Oel, von Farb- und anderen Stoffen zeigen jedoch fast alle natürlichen Harze einen eigenartigen Geruch und Geschmack und sind mehr oder minder stark gefärbt. Ihr specifisches Gewicht schwankt zwischen 0,9 und 1,2. Beim Erwärmen schmelzen sie, oder sie werden weich und klebrig. An der Luft erhitzt, verbrennen sie mit stark leuchtender, russender Flamme. Die Harze sind nicht unzersetzt flüchtig. Bei der trockenen Destillation derselben entstehen theils gasförmige, mit hell leuchtender Flamme brennende Producte, theils dünn-, theils dickflüssige, zum Theil auch theerartige Liquida. Einige Harze, besonders solche aus der Familie der Umbelliferen, liefern bei der trockenen Destillation ausser obigen Producten Umbelliferon (s. S. 1106). In Wasser sind die Harze unlöslich, nur Pflanzenschleim, Gummi und ähnliche Beimengungen werden ihnen dadurch entzogen. Die Mehrzahl derselben erweicht in heissem Wasser und nimmt klebrige Beschaffenheit an. Alkohol löst viele Harze schon in der Kälte (Benzoë-, Guajakharz), andere erst in der Wärme; manche sind jedoch auch in siedendem Alkohol unlöslich (Copal-, Dammarharz). Auch Aether, Chloroform, Chloralhydrat, Epichlorhydrin, Dichlorhydrin, Schwefelkohlenstoff, Benzol, Terpentinöl und andere ätherische, zum Theil auch fette Oele, sind als Lösungsmittel für Harze zu bezeichnen.

Die Elementarbestandtheile der Harze sind Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff; im Allgemeinen sind sie reich an Kohlenstoff und verhältnissmässig arm an Sauerstoff. Stickstoff und Schwefel kommen in den Harzen nur vereinzelt und dann meist nur in geringer Menge in Folge fremdartiger Beimengungen vor. Ein Theil der Harze, z. B. die Coniferenharze, trägt den Charakter von schwachen Säuren — Harzsäuren (Resinolsäuren) — oder von Säureanhydriden; ein anderer Theil besitzt den Charakter einatomiger Alkohole — Harzalkohole

(Resinole) —, oder von zusammengesetzten Aethern dieser Harzalkohole — Harzester (Resine) —; einige verhalten sich chemisch vollständig indifferent: Resene.

Harzalkohole, welche Gerbstoffreactionen liefern, werden von A. Tschirch als Resinotannole bezeichnet.

Die alkoholische Lösung der Harzsäuren, welche meist den Charakter von Oxysäuren besitzen, röthet Lackmus. In wässerigen ätzenden und kohlensauren Alkalien lösen sich dieselben auf, indem sie sich mit dem Alkali zu salzartigen Verbindungen — Resinaten oder Harzseifen — vereinigen. Die wässerige Lösung dieser Harzseifen schäumt ähnlich wie gewöhnliche Seifenlösung; Mineralsäuren zersetzen dieselben unter Abscheidung der betreffenden Harzsäuren. Die wässerige Lösung der Harzseifen bildet beim Verdampfen keinen Seifenleim, dagegen kann die Harzseife daraus durch Kochsalz abgeschieden werden. Die Harzseifen dienen als Zusätze zu den gewöhnlichen Seifen (s. S. 454).

Einige Harzbestandtheile — die Harzsäuren — liefern Reactionen, die denen des Cholesterins (s. S. 683) ähnlich sind.

Alle natürlich vorkommenden Harze sind, abgesehen von einem etwaigen Gehalt an ätherischem Oel oder an Gummi, Schleim etc., Gemenge von mehreren, häufig nur sehr schwierig von einander trennbaren Verbindungen. Die einzelnen Bestandtheile eines solchen Harzgemenges pflegte man früher als Alpha-, Beta-, Gammaharz zu unterscheiden.

Concentrirte Schwefelsäure löst in der Kälte viele Harze ohne Zersetzung, ein Zusatz von Wasser scheidet dieselben daher unverändert wieder ab. Beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure findet unter Entwickelung von Schwefligsäureanhydrid Verkohlung statt. Concentrirte Salpetersäure wirkt meist sehr heftig auf die Harze ein, häufig unter Bildung von gelben, amorphen Nitroverbindungen. Beim Kochen damit werden je nach der Natur des Harzes Pikrinsäure, Oxypikrinsäure, Terephtalsäure, Isophtalsäure, Oxalsäure und andere Verbindungen gebildet. Durch Kochen mit Kalilauge werden die in den Harzen enthaltenen Ester (Resine) verseift, d. h. in Harzalkohole (Resinole) und in Harzsäuren (Resinolsäuren), in einigen Fällen auch in gut charakterisirte aromatische Säuren, wie Benzoësäure, Benzoylessigsäure, Zimmtsäure, Para-Cumarsäure, Ferulasäure, Umbellsäure, zerlegt. Schmelzendes Kalihydrat wirkt auf die verschiedenen Harze sehr verschieden ein. Während einige derselben, z. B. Mastix, Olibanum, kaum angegriffen werden, werden andere vollständig zerlegt unter Bildung von flüchtigen Fettsäuren, von Humuskörpern und zum Theil von aromatischen Verbindungen. Von letzteren sind beobachtet: Brenzcatechin, Resorcin, Phloroglucin, Orcin, Benzoësäure, Paraoxybenzoësäure, Protocatechusäure, Isouvitinsäure. Bei der Destillation mit Zinkstaub oder mit Aetzkalk liefern die meisten Harze Gemenge von aromatischen Kohlenwasserstoffen (Toluol, Xylol, Naphtalin, Methylnaphtalin, Methylanthracen etc.).

A. Tschirch theilt die Harze nach dem chemischen Charakter ihrer Bestandtheile (s. oben) ein in I. Resitannole oder Tannolharze (Benzoë, Perubalsam, Tolubalsam, Acaroidharz, Palmendrachenblut, Aloë, Storax, Ammoniacum, Galbanum, Sagapen, Asa-foetida, Umbelliferen-Opopanax), II. Resenharze (Burseraceen-Opopanax, Meccabalsam, Myrrhe, Olibanum, Elemi, Bdellium, Tacamahac, Mastix, Dammarharz, Gurjunbalsam, Manilla-Copal), III. Resinolsäureharze (Sandarac, Podocarpusharz, Kauri-Copal, Terpentin etc., Bernstein), IV. Resinolharze (Guajacharz), V. Fettharze (Stocklack), VI. Farbharze (Gummi-Gutti), VII. Glycoresine (Jalappenharz, Scammonium und andere Harzglycoside enthaltende Harze).

Nach der physikalischen Beschaffenheit und zum Theil auch nach der Natur ihrer Bestandtheile kann man die Harze eintheilen in: I. Weichharze oder Balsame, II. Hartharze, III. Gummi- oder Schleimharze und IV. fossile Harze. Letztere Eintheilungsweise soll aus Zweckmässigkeitsgründen der nachstehenden Besprechung der einzelnen Harze zu Grunde gelegt werden.

Prüfung. Für die Beurtheilung der Reinheit und Brauchbarkeit der Harze kommt vor Allem das Aeussere, die Löslichkeitsverhältnisse, der Aschengehalt und zum Theil auch das specifische Gewicht in Betracht. Die Ermittelung der Säurezahl (s. S. 625), der Aetherzahl (s. S. 625), der Verseifungszahl (s. S. 635) und der Jodzahl (s. S. 660), welche in der Neuzeit zur Prüfung und Kennzeichnung der Harze empfohlen wird, hat für diese Zwecke vorläufig nur einen beschränkten Werth, da die von verschiedenen Beobachtern hierbei gefundenen Werthe nicht selten sehr beträchtlich schwanken und, vielleicht in Folge der wechselnden Zusammensetzung der Harze, zum Theil erheblich von einander abweichen.

I. Weichharze oder Balsame.

Als Weichharze oder Balsame bezeichnet man dickflüssige, zähe, klebrige Liquida, welche freiwillig oder unfreiwillig aus gewissen Bäumen ausfliessen oder durch Auspressen daraus erhalten werden. Sie sind zu betrachten als Lösungen von Hartharzen in ätherischen Oelen oder als Gemenge derselben mit einander. In Folge dieses Gehaltes an ätherischem Oel besitzen sie einen starken aromatischen Geruch und Geschmack. Werden sie durch Destillation mit Wasserdämpfen von ätherischem Oel befreit, so verbleiben die ursprünglich gelösten Hartharze als spröde, zerreibliche, geruchlose Massen.

Gemeiner Terpentin.

Terebinthina communis, T. vulgaris.

Als gemeiner Terpentin kommt der Harzsaft verschiedener Pinusarten in den Handel, Handelssorten, welche nach dem Ort ihrer Gewinnung als

französischer, deutscher und amerikanischer Terpentin unterschieden werden. Der französische Terpentin, Terpentin von Bordeaux, wird aus *Pinus pinaster s. maritima*, der deutsche Terpentin [1]) aus *Pinus silvestris* und *P. Laricio* (besonders in Oesterreich), der amerikanische Terpentin aus *Pinus palustris, P. australis, P. taeda* und *P. strobus* gewonnen. Zu diesem Zweck wird von Mitte Februar bis Anfang November durch 5 bis 10 mm breite Risse der Splint an den betreffenden Stämmen entblösst und der ausfliessende Harzsaft in geeigneter Weise gesammelt.

Der gemeine Terpentin bildet eine dickflüssige, zähe, körnige Masse von starkem, eigenartigem Geruch und bitterlichem Geschmack. Die verschiedenen Handelssorten des Terpentins zeigen in der Consistenz, in der Farbe und in dem Geruch kleine Abweichungen. Meist besitzt derselbe eine weissliche oder gelblichweisse Farbe. Bei längerem Stehen scheidet er sich gewöhnlich in eine untere körnige, weisse Schicht und in ein oberes durchsichtiges, hellbraunes, etwas fluorescirendes, dickflüssiges Liquidum. Der körnig-krystallinische Absatz des deutschen und amerikanischen Terpentins besteht wahrscheinlich im Wesentlichen aus Abietinsäure (s. dort), der des französischen Terpentins aus der ihr sehr ähnlichen Pimarsäure (s. dort). In Folge dieses Gehaltes an freien Harzsäuren besitzt die alkoholische Lösung des Terpentins saure Reaction. Mit Wasser geschüttelt, giebt der Terpentin nur sehr geringe Mengen eines Bitterstoffs, sowie Spuren von Ameisensäure und Bernsteinsäure ab. Ausserdem enthält der gemeine Terpentin 20 bis 30 Proc. Terpentinöl, 60 bis 80 Proc. Fichtenharz (s. dort) und 5 bis 10 Proc. Wasser. Die Säurezahl (s. S. 625) des gemeinen Terpentins schwankt je nach der Abstammung zwischen 105 und 125.

Der gemeine Terpentin dient als Zusatz zu Pflastern und Salben. Die gute Beschaffenheit desselben ergiebt sich durch das Aeussere, die Farbe und die Löslichkeit in Alkohol. In der Ruhe scheide er kein Wasser ab. Beim Erhitzen im Wasserbade verwandle er sich in ein klares, nur eine geringe Menge Wasser und mechanische Verunreinigungen abscheidendes Liquidum.

Venetianischer Terpentin. Lärchenterpentin, *Terebinthina veneta, T. laricina.* Der Lärchenterpentin wird besonders in Südtyrol und in der Schweiz durch Anbohren der Stämme von *Pinus larix* und Ablassen oder Ausschöpfen des allmälig in den Bohrlöchern sich ansammelnden Balsams gewonnen.

Der venetianische Terpentin bildet ein gelbliches, klares, durchsichtiges, dickflüssiges Liquidum von balsamischem Geruch und bitterlichem Geschmack. Selbst bei langer Aufbewahrung scheidet er keinen körnigen Absatz aus. In dünner Schicht ausgebreitet, trocknet er zu einem durchsichtigen Firniss ein. Der venetianische Terpentin ist frei von Wasser und löst sich daher klar in Terpentinöl auf. Nach Tschirch und Weigel enthält der venetianische Terpentin 20 bis 22 Proc. eines ätherischen Oeles, welches im Wesentlichen mit dem Terpentinöl übereinstimmt, 4 bis 5 Proc. Laricinolsäure: $C^{20}H^{30}O^2$, in farblosen, bei 147 bis 148° C. schmelzenden Blättchen krystallisirend, 55 bis 60 Proc. amorpher α- und β-Laricinolsäure: $C^{18}H^{26}O^2$, und 14 bis 15 Proc. indifferenten Harzes (Resen). Auch geringe Mengen eines Bitterstoffes, sowie Spuren von Ameisensäure und Bernsteinsäure gehören zu seinen normalen Bestandtheilen. Das specifische Gewicht beträgt 1,08 bis 1,18 bei 15° C. Die Säurezahl (s. S. 625) beträgt 68 bis 75.

Der venetianische Terpentin findet die gleiche Anwendung wie der gemeine. Seine Echtheit ergiebt sich durch die vollkommene Durchsichtig-

[1]) Zum grossen Theil aus Finnland und Russland importirt.

keit, die klare Löslichkeit in Terpentinöl, Weingeist und Aether, sowie die fast klare Löslichkeit in Petroleumäther und in der dreifachen Gewichtsmenge Alkohol von 80 Proc. In dünner Schicht ausgebreitet, trockne er, an einen mässig warmen Ort gestellt, zu einem vollständig durchsichtigen, durchaus nicht trüben Firniss ein. Andere Terpentinsorten hinterlassen hierbei einen mehr oder minder trüben, krystallinischen Rückstand.

Canadabalsam, *Terebinthina canadensis*, ist dem venetianischen Terpentin ähnlich. Er wird in Nordamerika von *Abies balsamea* und *A. canadensis* gewonnen. Er bildet ein hellgelbes, vollkommen klares, dickflüssiges Liquidum von angenehm balsamischem Geruch. Er enthält nach Tschirch und Brüning 23 bis 24 Proc. ätherischen, dem Terpentinöl sehr ähnlichen Oeles, 13 Proc. amorpher Canadinsäure: $C^{19}H^{34}O^2$, 0,3 Proc. krystallinischer, bei 144° C. schmelzender Canadolsäure: $C^{19}H^{28}O^2$, 49 Proc. amorpher α- und β-Canadinolsäure: $C^{19}H^{30}O^2$, 11,5 Proc. Resen: $C^{21}H^{40}O$, sowie Spuren von Bernsteinsäure und Bitterstoff. Der Canadabalsam dient zum Einschliessen mikroskopischer Präparate, zur Herstellung der Nicol'schen Prismen, sowie an Stelle des venetianischen Terpentins.

Mit dem venetianischen Terpentin und dem Canadabalsam stimmt im Wesentlichen überein der Terpentin von *Abies pectinata*, der sogenannte Strassburger Terpentin. Derselbe enthält nach Tschirch und Weigel 28 bis 30 Proc. ätherischen Oeles, 1,5 bis 2 Proc. Abietolsäure: $C^{20}H^{28}O^2$, in farblosen, bei 145° C. schmelzenden, spitzen Blättchen krystallisirend, 8 bis 10 Proc. amorpher Abieninsäure: $C^{13}H^{20}O^2$, 46 bis 50 Proc. amorpher α- und β-Abietinolsäure: $C^{16}H^{24}O^2$, und 12 bis 16 Proc. indifferenten Harzes (Abietoresen).

Die Laricinolsäure und die Abietolsäure zeigen grosse Aehnlichkeit mit der Abietinsäure und der Pimarsäure (s. dort).

Copaivabalsam.

Balsamum Copaivae.

Als Copaivabalsam kommt der Harzsaft mehrerer Copaiferaarten (*Copaifera officinalis, C. guyanensis, C. bijuga, C. Langsdorffii, C. coriacca*), welche in Brasilien, Venezuela und Westindien heimisch sind, in den Handel. Derselbe fliesst ähnlich wie der Terpentin aus den angebohrten oder angehauenen Stämmen, in denen er in besonderen Canälen in grosser Menge enthalten ist, aus und wird in untergestellten Gefässen gesammelt. Sowohl die physikalischen als auch die chemischen Eigenschaften der verschiedenen Handelssorten des Copaivabalsams zeigen sehr beträchtliche Abweichungen von einander. Während der Balsam von Para fast farblos und sehr dünnflüssig ist, sind andere Balsamsorten, wie z. B. Maracaibobalsam und westindischer Balsam, gelb bis bräunlich gefärbt und von dickflüssiger Consistenz. Das specifische Gewicht des Copaivabalsams schwankt zwischen 0,935 und 0,995. Der Geruch desselben ist ein eigenthümlich aromatischer, der Geschmack ein gewürzhaft scharfer und brennender. Mit absolutem Alkohol, Petroleumäther, Aether, Schwefelkohlenstoff und Chloroform ist er in jedem Mengenverhältniss klar mischbar. An Alkohol von 90 Proc. erfordert er $1^1/_2$ Thle. zur Lösung; auf weiteren Alkoholzusatz tritt jedoch Trübung ein, die erst nach weiterem Zusatz von 10 bis 20 Thln. Alkohol wieder verschwindet. Der Copaivabalsam ist optisch activ, jedoch je nach der Handelssorte bald rechts-, bald linksdrehend. Die *Pharmacopoea germ. Ed. IV* lässt zum arzneilichen Gebrauch die dickflüssigen Sorten des Copaivabalsams vom specif. Gewicht

0,98 bis 0,99 arzneilich anwenden. Die *Pharmacopoea germ. Ed. III* verlangte ein specif. Gewicht von 0,96 bis 0,99.

Die verschiedenen Sorten des Copaivabalsams sind Auflösungen von sauren und indifferenten Harzen in wechselnden Mengen ätherischen Oeles (siehe S. 1196). Der Gehalt an letzterem schwankt meist zwischen 40 und 60 Proc., jedoch sollen auch Balsamsorten mit einem ätherischen Oelgehalt von 70 bis 80 Proc. vorkommen. Auch das in dem Copaivabalsam vorkommende Harz zeigt je nach der Handelssorte verschiedene Eigenschaften und verschiedene Zusammensetzung. Meist besteht dasselbe aus einem wechselnden Gemenge eines krystallisirbaren Körpers, der Copaivasäure, und eines amorphen Harzes von ebenfalls saurem Charakter. 10 Thle. Balsam liefern mit 1 Thl. gebrannter, mit etwas Wasser angefeuchteter Magnesia eine seifenartige, allmälig plastisch werdende Masse. Mit $^1/_3$ Volum 10procentiger Ammoniakflüssigkeit liefern die meisten Balsamsorten eine klare Mischung, welche durch Zusatz von Alkohol von 90 Proc. nicht getrübt wird. Einige Copaivabalsame mischen sich jedoch nicht klar mit Ammoniakflüssigkeit.

Copaivasäure: $C^{20}H^{30}O^2$. Zur Darstellung der Copaivasäure löst man das durch Destillation mit Wasser von ätherischem Oel befreite Harz des brasilianischen Copaivabalsams in Alkohol und überlässt die klare Lösung der freiwilligen Verdunstung. Die Copaivasäure kann theilweise dem Copaivabalsam auch durch anhaltendes Schütteln mit einer concentrirten wässerigen Lösung von Ammoniumcarbonat entzogen und aus letzterer dann durch Ansäuern mit Essigsäure abgeschieden werden. Die derartig abgeschiedene Säure ist schliesslich durch Umkrystallisation aus heissem Alkohol zu reinigen. Die Copaivasäure bildet farblose, glänzende, rhombische, gegen 131° C. schmelzende Krystalle, deren alkoholische Lösung Lackmus röthet (Schweitzer).

Oxycopaivasäure: $C^{20}H^{28}O^3$, ist von Fehling als krystallinischer Absatz des Para-Copaivabalsams beobachtet worden. Sie bildet farblose, gegen 120° C. schmelzende, rhombische Prismen.

Metacopaivasäure: $C^{22}H^{34}O^4$ [1]), ist nach Strauss im Maracaibo-Copaivabalsam enthalten. Sie wird erhalten durch Auskochen des Balsams mit Natronlauge, Abscheiden des gelösten amorphen Harzes aus der erzielten, filtrirten Lösung durch Zusatz von Chlorammonium, und Zerlegung des in Lösung verbleibenden metacopaivasauren Natriums durch Salzsäure. Sie krystallisirt aus Alkohol in farblosen, bei 205 bis 206° C. schmelzenden Blättern. Der Metacopaivasäure sehr ähnlich, vielleicht damit identisch, ist die in dem Gurjunbalsam enthaltene Gurjunsäure.

A. Tschirch hat neuerdings (1899) durch fractionirte Ausschüttelung mit Ammoniumcarbonatlösung, Sodalösung etc. aus verschiedenen Copaivabalsamen Harzsäuren isolirt, die von den vorstehenden in den Eigenschaften und in der Zusammensetzung abweichen.

Der Copaivabalsam findet in Gestalt des Maracaibobalsams Anwendung als innerliches Arzneimittel.

Prüfung. Der Copaivabalsam sei von gelblicher, gelber oder bräunlichgelber Farbe, habe die Consistenz eines dickflüssigen fetten Oeles und zeige ein specifisches Gewicht von 0,980 bis 0,990. Derselbe zeige keine oder doch nur eine sehr schwache Fluorescenz. Als Verfälschungsmittel des Copaivabalsams soll fettes Oel (Ricinusöl), Gurjunbalsam und ein Gemisch von Terpentin, Colophonium und Terpentinöl Verwendung finden.

Zur Ermittelung der guten Beschaffenheit des Copaivabalsams genügt

[1]) Nach H. Mach ist die Metacopaivasäure ein cholesterinartiger Körper der Formel $C^{15}H^{23}.OH$.

bei der Unsicherheit der wirklichen Reinheit und Echtheit für die arzneilichen Zwecke meist die Bestimmung der Säurezahl und der Aetherzahl.

Die Säurezahl (s. S. 625) des Copaivabalsams ist abhängig vom Harzgehalt desselben; sie ist am niedrigsten bei den dünnflüssigen Parabalsamen, am höchsten bei den dickflüssigen Maracaibobalsamen. Gurjunbalsam besitzt nur eine sehr niedrige Säurezahl: 7 bis 9. Guter Maracaibo-Copaivabalsam liefert eine zwischen 75 und 85 schwankende Säurezahl. Die Aetherzahl (s. S. 625) fehlt bei der Mehrzahl der Copaivabalsame ganz, bei einigen schwankt sie zwischen 3 und 15. Guter Maracaibo-Copaivabalsam liefert eine zwischen 0 und 6 liegende Aetherzahl. Die Jodzahl (s. S. 660) der Copaivabalsame (0,5 g Balsam, 25 ccm gemischter Jodlösung und 24stündige Einwirkung) ist für die Werthschätzung derselben ohne Bedeutung, sie schwankt zwischen 120 und 195.

Zur Ermittelung der Säure- und Aetherzahl soll man nach der *Pharmacop. germ. Ed. IV.* 1 g Copaivabalsam in einem Erlenmeyer'schen Kolben in 50 ccm Alkohol von 90 Proc. (säurefrei, s. S. 625) lösen, dieser Lösung etwa 1 ccm Phenolphtaleïnlösung zufügen und dann mit alkoholischer $^1/_2$-Normal-Kalilauge bis zur bleibenden Rothfärbung titriren. Hierzu sollen nicht weniger als 2,7 und nicht mehr als 3 ccm, entsprechend einer Säurezahl von 75,6 bis 84, verbraucht werden. Zur Ermittelung der Aetherzahl sollen dieser neutralisirten Lösung dann weitere 20 ccm alkoholischer $^1/_2$-Normal-Kalilauge zugesetzt und die Mischung, unter Ergänzung des verdampfenden Alkohols, eine halbe Stunde lang auf dem Wasserbade erhitzt werden. Nach dem Erkalten sollen dann zur Rücktitration der überschüssigen $^1/_2$-Normal-Kalilauge mindestens 19,7 ccm $^1/_2$-Normal-Salzsäure verbraucht werden, entsprechend einer Maximal-Aetherzahl von 8.

Die Aetherzahl lässt sich auch durch kalte Verseifung nach Henriques (s. S. 625) leicht ermitteln. Die alkoholische $^1/_2$-Normal-Kalilauge und die $^1/_2$-Normal-Salzsäure sind für diese Bestimmungen gegen einander einzustellen.

Bei alten, etwas verharzten Copaivabalsamen liegt die Säurezahl etwas höher als 75,6 bis 84.

Sollte das Resultat der Bestimmung der Säure- und Aetherzahl den untersuchten Copaivabalsam als verdächtig erscheinen lassen, so können noch die nachstehenden, unter a) b) c) und d) angegebenen Prüfungen zur Ausführung gelangen.

a) Fettes Oel. Zum Nachweis von fettem Oel erhitze man etwa zehn Tropfen des zu prüfenden Balsams in einem Porcellanschälchen im Wasserbade oder auf einer 3 bis 4 cm hohen Flamme derartig, dass der Boden der Schale von der Spitze der Flamme noch etwa 10 cm weit entfernt ist. Der nach dem Aufhören des Verdampfens und dem Erkalten verbleibende Rückstand bilde ein sprödes, zerreibliches, in Alkohol von 90 bis 91 Proc. bei mässiger Wärme vollkommen lösliches Harz. Ein mit fettem Oel verfälschter Balsam hinterlässt hierbei einen schmierigen, klebrigen Verdampfungsrückstand, welcher auch nicht spröde wird, wenn er von Neuem einige Zeit erhitzt wird. Die Mehrzahl der fetten Oele, Ricinusöl ausgenommen, würde auch die Löslichkeit des Copaivabalsams in absolutem Alkohol vermindern.

Der Nachweis des Ricinusöles lässt sich ausser durch die Verdampfungsprobe auch noch in der Weise führen, dass man den zu prüfenden Balsam mit der drei- bis vierfachen Menge Alkohol von 90 Proc. schüttelt, die erzielte alkoholische, Ricinusöl und Copaivaöl enthaltende Lösung nach der Klärung abgiesst, verdampft, den Verdampfungsrückstand mit gepulvertem Natronkalk innig mischt und in einem trockenen Reagensglase erhitzt. Die Anwesenheit von Ricinusöl würde sich alsdann durch den auftretenden

Oenantholgeruch (s. S. 675) zu erkennen geben. Die Gegenwart von fettem Oele würde auch die Säurezahl des Copaivabalsams erniedrigen, die Aetherzahl erhöhen.

b) Gurjunbalsam. Die Anwesenheit beträchtlicherer Mengen von Gurjunbalsam verräth sich in dem Copaivabalsam schon durch eine starke Fluorescenz, sowie auch durch die starke Erniedrigung der Säurezahl und eine geringe Erhöhung der Aetherzahl. Löst man ferner 1 Thl. Copaivabalsam in 4 bis 5 Thln. Petroleumäther, so erfolgt bei Gegenwart von Gurjunbalsam eine starke Trübung, und es bildet sich alsbald ein starker, ziemlich voluminöser Niederschlag. Reiner Copaivabalsam löst sich in Petroleumäther klar auf, und scheidet diese Lösung nach einiger Zeit nur wenig lockere Flocken ab. Reiner Copaivabalsam liefert ferner beim heftigen Schütteln mit der fünffachen Menge Wasser von 50° C. nur ein trübes Gemisch, welches sich im Wasserbade bald wieder in zwei klare Schichten trennt, wogegen ein mit Gurjunbalsam gefälschter Balsam eine bleibende Emulsion giebt. Schüttelt man endlich eine Lösung der am höchsten siedenden Antheile des von dem zu prüfenden Balsam abdestillirten ätherischen Oeles (s. unten) in Schwefelkohlenstoff (1 : 20) mit einigen Tropfen eines erkalteten Gemisches gleicher Theile Schwefelsäure (1,84 specif. Gewicht) und Salpetersäure (1,33 specif. Gewicht), so tritt bei Gegenwart von Gurjunbalsam sofort eine rothe oder violette Färbung ein, während reiner Copaivabalsam, wenigstens sofort, keine derartigen Farbenerscheinungen hervorruft. Die gleiche Reaction lässt sich auch direct mit dem zu prüfenden Copaivabalsam ausführen (Flückiger).

R. Mauch hat letztere Reaction in folgender Weise modificirt: 2 g Copaivabalsam werden mit 5 bis 6 g wässeriger Chloralhydratlösung von 80 Proc. so lange geschüttelt, bis eine homogene Mischung erzielt ist und letztere dann bei Seite gestellt. Von dem allmälig auf der Oberfläche ausgeschiedenen Oel soll dann ein Tropfen mit zwei bis drei Tropfen frisch bereiteten Schwefelsäure-Salpetersäuregemisches in einem Porcellanschälchen innig verrieben werden. Reiner Copaivabalsam zeigt hierbei eine gelbliche, dann röthliche, bisweilen auch rothviolette Färbung. Bei Gegenwart von Gurjunbalsam tritt, vom Rande her beginnend, bald ein intensives Blauviolett und dann ein schönes Blau auf. Wird ferner 1 ccm Copaivabalsam mit 3 ccm Alkohol von 95 Proc. und 1 g Zinnchlorür zum Kochen erhitzt, so tritt bei Gegenwart von Gurjunbalsam zunächst eine intensiv rothe und später eine blaue Färbung auf (Hirschsohn).

c) Terpentin und Terpentinöl geben sich zunächst durch den Terpentinölgeruch zu erkennen, welcher auftritt, wenn man den zu prüfenden Balsam im Wasserbade oder auf einer kleinen Flamme (s. oben) erhitzt. Zum weiteren Nachweis dieser Fälschungen unterwerfe man etwa 50 g des betreffenden Balsams mit Wasser der Destillation und sammle das mit den Wasserdämpfen übergehende ätherische Oel. Der Rectification unterworfen, gehe letzteres erst über 200° C. über (im Wesentlichen zwischen 250 und 260° C.). Terpentinöl enthaltendes Copaivaöl fängt bereits gegen 160° C. an überzudestilliren.

d) Fichtenharz, Colophonium. Mischt man 1 Thl. Copaivabalsam mit 10 Thln. Salmiakgeist von 10 Proc., so entsteht eine mehr oder minder trübe, schäumende Flüssigkeit, die auch nach eintägigem Stehen weder gelatinirt, noch gallertartige Ausscheidungen liefert. Löst man ferner 1 Thl. Copaivaharz, welches nach dem Verdampfen des Oeles (s. oben) verbleibt, in 5 Thln. Salmiakgeist von 10 Proc., so gelatinire die trübe Lösung, selbst nach 24stündigem Stehen, nicht. Durch erstere Probe können 20 Proc., durch

letztere 10 Proc. Fichtenharz oder Colophonium, welche ein Gelatiniren bedingen, nachgewiesen werden (Gehe u. Comp.).

Die Zuverlässigkeit dieser Probe ist wiederholt bezweifelt worden, selbst auch in der von Bosetti angegebenen Modification, nach welcher 7 Thle. des zu prüfenden Copaivabalsams zuvor mit 3 Thln. Colophonium zusammengeschmolzen und von dieser Mischung dann 1 Thl. mit 10 Thln. Salmiakgeist in obiger Weise geprüft werden soll.

Gurjunbalsam, Gardschanbalsam, *Balsamum Dipterocarpi,* wird aus verschiedenen, in Südasien heimischen Dipterocarpusarten in einer ähnlichen Weise wie der Copaivabalsam gewonnen. Der Gurjunbalsam bildet ein dickflüssiges, rothbraunes, grün fluorescirendes (besonders im verdünnten Zustande), etwas trübes Liquidum, welches im Geruch und Geschmack entfernt an Copaivabalsam erinnert. Sein specifisches Gewicht beträgt 0,96 bis 0,97. In Chloroform und in Schwefelkohlenstoff löst er sich klar in jedem Mengenverhältniss auf, dagegen wird er von absolutem Alkohol, Aether und Petroleumäther nur theilweise gelöst. Ueber sein sonstiges Verhalten siehe oben. Der Gurjunbalsam enthält etwa 50 Proc. eines zwischen 250 und 260° C. siedenden, linksdrehenden Sesquiterpens: $C^{15}H^{24}$, vom specif. Gewicht 0,92 bis 0,93 und etwa 50 Proc. eines in Kalilauge unlöslichen, in absolutem Alkohol jedoch grösstentheils zu einer fluorescirenden Flüssigkeit löslichen Harzes, sowie kleine Mengen krystallinischer Gurjunsäure: $C^{22}H^{34}O^4$ (Werner). Die Säurezahl (s. S. 625) des Gurjunbalsams schwankt zwischen 7 und 9.

Perubalsam.

Balsamum peruvianum, B. indicum nigrum.

Der Perubalsam ist der Harzsaft von *Myroxylon* oder *Toluifera Pereirae,* einer in San Salvador heimischen Papilionacee. Behufs Gewinnung des Balsams wird der Stamm der lebenden Pflanze stellenweise von der Rinde entblösst, diese Stellen mittelst brennender Fackeln erhitzt und der allmälig austretende Balsam in Lappen aufgefangen, die man auf die Wundflächen auflegt. Aus diesen Lappen erhält man schliesslich den aufgesogenen Balsam durch Auspressen oder durch Auskochen mit Wasser. Da die unversehrte Rinde des Perubalsambaumes nur Phloroglucin, Gerbsäure, Phlobaphene etc., jedoch keinen Perubalsam enthält, so ist letzterer nur als ein pathologisches Product zu betrachten.

Der Perubalsam bildet ein braunrothes bis tief dunkelbraunes, in dünner Schicht vollkommen durchsichtiges, dickflüssiges, nicht fadenziehendes Liquidum von angenehm vanilleartigem Geruch und kratzendem, bitterlichem Geschmack. Der Perubalsam klebt nicht, trocknet auch an der Luft nicht ein und lässt sich nicht ohne Zersetzung destilliren. Sein specifisches Gewicht schwankt zwischen 1,135 bis 1,145 bei 15° C. Wasser entzieht dem Perubalsam nur eine geringe Menge Zimmtsäure und nimmt in Folge dessen saure Reaction an. Wässerige Chloralhydratlösung von 60 Proc. löst Perubalsam im Verhältniss von 1 : 5 (Mauch). In absolutem Alkohol, in Amylalkohol und in Chloroform ist der Perubalsam klar löslich. Auch mit der gleichen Gewichtsmenge Alkohol von 90 Proc. ist er klar mischbar; ein weiterer Zusatz von Alkohol verursacht zunächt eine Abscheidung von Harz, welches sich jedoch in einer etwas grösseren Menge des Lösungsmittels (1 Thl. Balsam, 6 bis 7 Thle. Alkohol) fast vollständig wieder löst. 3 Thle. Perubalsam mischen sich klar mit 1 Thl. Schwefelkohlenstoff, fügt man jedoch dieser Lösung noch weitere 8 Thle. Schwefelkohlenstoff zu, so scheidet sich ein

braunschwarzes, mehr als ein Drittel des angewendeten Balsams betragendes Harz aus. Der von dem Harz abgegossene Schwefelkohlenstoff ist nur schwach bräunlich gefärbt und fluorescirt nicht. Schüttelt man den Perubalsam bei mässiger Wärme wiederholt mit der zwei- bis dreifachen Menge Petroleumäther, so werden ihm, ohne dass sich dabei der Petroleumäther merklich färbt, etwa 60 Proc. Cinnameïn (siehe unten) entzogen, welches nach dem Verdunsten des Petroleumäthers als eine blassgelbliche, ölige, angenehm riechende Flüssigkeit zurückbleibt. In Aether, sowie in fetten und ätherischen Oelen ist der Perubalsam nur theilweise löslich.

Der Perubalsam enthält nach Kachler etwa 60 Proc. Zimmtsäure-Benzyläther (Perubalsamöl, Cinnameïn)[1]), etwa 8 bis 10 Proc. freie Zimmtsäure, etwa 30 Proc. Harz: Peruresitannol: $C^{18}H^{19}O^4.OH$ (H. Trog), geringe Mengen von Benzoësäure-Benzyläther (s. S. 1051), von Vanillin (E. Schmidt) und vielleicht auch von Styrol (s. S. 1096), von Styracin (s. S. 1102), von Benzoësäure und von Benzylalkohol (s. S. 1021). Das sogenannte Peruvin, welches bei der Zerlegung des Cinnameïns durch Kalilauge gebildet wird, besteht aus unreinem Benzylalkohol. Aetherisches Oel ist in dem Perubalsam nicht enthalten. Das in dem Perubalsam enthaltene Harz liefert beim Schmelzen mit Kalihydrat neben Benzoësäure etwa 60 Proc. Protocatechusäure (siehe S. 1083), bei der trockenen Destillation dagegen ein Gemisch von Benzoësäure, Styrol und Toluol.

Der Perubalsam findet als innerliches und namentlich als äusserliches Arzneimittel Anwendung. Er dient ferner zur Herstellung von Parfüms und von Räuchermitteln.

Prüfung. Der Perubalsam wird wegen seines hohen Preises nicht selten mit Alkohol, fetten und ätherischen Oelen, Copaivabalsam, Storax, Benzoë und anderen Harzen verfälscht. Die gute Beschaffenheit desselben ergiebt sich zunächst durch das Aeussere, den Geruch, das Verhalten gegen Schwefelkohlenstoff und gegen Petroleumäther (s. oben), sowie durch das specifische Gewicht. Letzteres beträgt bei den gegenwärtigen Handelssorten 1,135 bis 1,145 bei 15° C.; Perubalsam vom specif. Gewicht 1,15 bis 1,16 findet sich nur noch sehr selten im Handel. Beimengungen von Alkohol, von fetten und ätherischen Oelen, sowie von Copaivabalsam würden das specifische Gewicht des Balsams vermindern. Echter Perubalsam trocknet an der Luft nicht ein und bewirkt nicht das Zusammenkleben von Korkscheiben, welche damit bestrichen und dann auf einander gelegt werden.

Bei der Schwierigkeit, wirklich echten Perubalsam zu beschaffen, pflegt man zur Zeit (1900), behufs Feststellung der arzneilichen Brauchbarkeit, ausser obigen Merkmalen, in erster Linie nur die Säurezahl, die Verseifungszahl und den Cinnameïngehalt zu bestimmen.

Zur Ermittelung der Säurezahl löst man 1 g Perubalsam in 100 ccm

---

[1]) Die Zusammensetzung des „Cinnameïns“ scheint in den verschiedenen Perubalsamen eine verschiedene zu sein. Nach Kraut besteht es aus einem Gemisch von Zimmtsäure- und Benzoësäure-Benzyläther. Nach H. Trog besteht das Cinnameïn des Perubalsams zum grössten Theil aus Benzoësäure-Benzyläther und nur zum allerkleinsten Theil aus Zimmtsäure-Benzyläther. Styracin, Benzylalkohol und Benzoësäure konnte Trog im freien Zustande im Perubalsam nicht nachweisen.

H. Thoms fand das Cinnameïn aus Benzoësäure- und Zimmtsäure-Benzyläther, sowie aus den entsprechenden Aethern des Peruviols: $C^{13}H^{21}.OH$, bestehend. Das Peruviol ist ein honigartig riechender, rechtsdrehender Alkohol vom specif. Gewicht 0,866 bei 17,5° C., welcher bei 139 bis 140° C. (7 mm Druck) siedet. Das Verhältniss der in Perubalsam vorkommenden Zimmtsäure und Benzoësäure ist annähernd 4 : 6.

Alkohol, fügt 1 ccm Phenolphtaleïnlösung (1 : 100) zu und titrirt mit alkoholischer $^1/_2$-Normal-Kalilauge bis zur bleibenden Rothfärbung. Nach der *Pharmacop. germ. Ed. IV* sollen hierzu höchstens 2 ccm erforderlich sein, entsprechend einer Säurezahl von 56. Nach K. Dieterich schwankt die Säurezahl zwischen 60 und 80.

Zur Bestimmung der Verseifungszahl löst man 1 g Perubalsam in einer Flasche in 50 ccm Ligroin, fügt 50 ccm alkoholischer $^1/_2$-Normal-Kalilauge zu und lässt das Gemisch 24 Stunden unter häufigem Umschütteln bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Hierauf fügt man 300 ccm Wasser zu, schwenkt um, bis sich die ausgeschiedenen braunen Kalisalze gelöst haben, setzt 1 ccm Phenolphtaleïnlösung (1 : 100) zu und titrirt mit $^1/_2$-Normal-Salzsäure bis zum Verschwinden der Rothfärbung. Nach der *Pharmacop. germ. Ed. IV* sollen hierzu nicht mehr als 42 ccm erforderlich sein, entsprechend einer Verseifungszahl von 224. Diese Bestimmung kann auch ohne Ligroin, durch halbstündiges Erhitzen auf dem Wasserbade (siehe S. 1260) zur Ausführung gelangen. Nach K. Dieterich beträgt die Verseifungszahl für Perubalsam des Handels 240 bis 270, für notorisch echten Hondurasbalsam 215 bis 243.

Die alkoholische $^1/_2$-Normal-Kalilauge ist vor dem Gebrauch gegen die $^1/_2$-Normal-Salzsäure einzustellen.

Um die Menge des in dem Perubalsam enthaltenen Cinnameïns und die Verseifungszahl desselben zu ermitteln, werden 5 g Perubalsam mit 5 g Wasser und 5 g Natronlauge von 15 Proc. durchgeschüttelt und wird dem Gemisch alsdann durch dreimalige Ausschüttelung mit je 10 g Aether das Cinnameïn entzogen. Die ätherischen Auszüge werden in einem dünnwandigen, gewogenen Kölbchen durch Destillation von Aether befreit, der Rückstand bis zum constanten Gewicht im Wasserbade getrocknet und gewogen. Hierauf bestimmt man von einem Theile dieses Cinnameïns die Verseifungszahl (s. S. 635). Der Gehalt an Cinnameïn des Perubalsams beträgt 56 bis 76 Proc., die Verseifungszahl desselben 235 bis 238. Die *Pharmacop. germ. Ed. IV* verlangt einen Minimalgehalt von 56 Proc. Cinnameïn und eine Verseifungszahl desselben von 236.

Als weitere Prüfungsmethoden des Perubalsams dienen die unter a) b) c) d) und e) angegebenen Reactionen. Bei den schwankenden Eigenschaften des Perubalsams ist jedoch deren Zuverlässigkeit bisweilen bezweifelt worden.

a) Gurjunbalsam. Der nach dem Verdunsten des filtrirten Petroleumätherauszuges im Wasserbade (aus 2 g Balsam durch Schütteln mit 8 g benzolfreiem Petroleumäther [Siedep. 55° C.] bei 15° C. bereitete) verbleibende ölige, gelblich gefärbte Rückstand zeige bei gelindem Erwärmen keinen Geruch nach Terpentin, Storax und Copaivabalsam, auch nehme derselbe, nach dem Erkalten, auf Zusatz einiger Tropfen Salpetersäure von 1,30 bis 1,33 specif. Gewicht keine bleibende, blaue oder blaugrüne Färbung: Gurjunbalsam —, an. Gute Perubalsamsorten erleiden hiedurch meistens gar keine oder doch nur eine vorübergehende Blau- oder Blaugrün-Färbung.

R. Mauch vermischt zum Nachweis von Gurjunbalsam einen Tropfen des zu prüfenden Perubalsams mit 2 ccm einer Mischung aus 1 Thl. Salzsäure von 1,12 specif. Gewicht und 10 Thln. 60procentiger wässeriger Chloralhydratlösung. Echter Perubalsam soll sich hierbei mit röthlichbrauner, beim Erwärmen in Braun übergehender Farbe lösen. Bei Gegenwart von Gurjunbalsam soll dagegen beim Erwärmen eine bräunlichgrüne bis dunkelgrüne Färbung eintreten.

b) Fettes Oel. Mischt man den Perubalsam innig mit der doppelten Menge concentrirter Schwefelsäure, so erhitzt sich die Masse unter Entwickelung von stechend riechenden Dämpfen. Wäscht man nach dem Erkalten die erstarrte Mischung durch Malaxiren so lange mit heissem Wasser aus, als letzteres noch gefärbt wird, so verbleibt bei reinem Perubalsam nach dem Erkalten eine feste, bröcklige, violett gefärbte, durchaus nicht schmierige Masse, wogegen dieselbe bei Anwesenheit von fettem Oel mehr oder minder klebrig, fettig oder schmierig erscheint.

c) Colophonium. Die Anwesenheit von Colophonium im Perubalsam verräth sich zunächst durch Verminderung des specifischen Gewichtes und durch eine Vermehrung der Dickflüssigkeit desselben. Beim Mischen mit concentrirter Schwefelsäure (s. oben) zeigt echter Balsam eine, in dünner Schicht schön kirschrothe Färbung, während Colophonium enthaltender, je nach dem Grad des Verfälschtseins, unter den gleichen Bedingungen eine bräunlichrothe oder dunkelbraune bis schwarze Mischung liefert. Letztere Färbungen treten besonders bei längerem Stehen deutlich hervor. Mischt man ferner fünf Tropfen echten Perubalsams mit 3 ccm Salmiakgeist von 10 Proc. NH^3-Gehalt in einem Reagensglase durch kräftiges Schütteln, so entsteht unter Bildung eines dünnen, bald zusammenfallenden Schaumes eine braungraue, emulsionsartige Flüssigkeit, die auch nach tagelangem Stehen dünnflüssig bleibt und nicht gelatinirt. Ein Gehalt an Colophonium bewirkt zunächst die Entstehung eines dichten Schaumes, der je nach der Menge des Colophoniums eine bis mehrere Stunden lang stehen bleibt. Bei 20 Proc. Colophonium nimmt der Schaum das mehrfache Volum der Mischung ein; letztere färbt sich dabei grau und gesteht nach einer viertel bis halben Stunde derartig zu einer gelatinösen Masse, dass man das Reagensglas umdrehen kann, ohne dass etwas ausfliesst. Bei 5 Proc. Colophoniumzusatz vergehen mehrere Stunden, ehe die Mischung zu einem dicken Gallertklumpen gesteht (G. Grote).

d) Verreibt man 2 g Perubalsam mit 1 g Calciumhydroxyd und zwei Tropfen Alkohol im Wasserbade, so liefert reiner Balsam ein weich bleibendes, auch bei längerem Stehen nicht erhärtendes, knetbares Gemenge. Ein Gehalt an Colophonium, Benzoë, Storax und Copaivabalsam würde obige Mischung zum Erhärten bringen. Bei stärkerem Erhitzen dieses Gemisches trete kein Fettgeruch auf (Flückiger).

e) Mit grösserer Schärfe lassen sich Benzoë und Storax im Perubalsam in folgender Weise kennzeichnen: 5 g Balsam, 5 g Natronlauge von 15 Proc. und 10 g Wasser werden in einem Kölbchen gemischt, mit zweimal 15 g Aether ausgeschüttelt und der Aether jedesmal so weit als möglich abgegossen. Den ausgeschüttelten Rückstand erhitzt man zum Sieden, säuert ihn hierauf mit Salzsäure an, trennt das auf Zusatz von Wasser ausgeschiedene Harz von der Flüssigkeit, löst das Harz in etwa 3 g Natronlauge, verdünnt die Lösung mit 20 g Wasser, erhitzt sie zum Sieden und fällt sie schliesslich mit Chlorbaryumlösung aus. Den hierdurch erzeugten Niederschlag bringt man aufs Filter, lässt ihn abtropfen, trocknet ihn im Wasserbade und extrahirt ihn mit Alkohol. Letzteren Auszug verdunstet man, nimmt den Rückstand mit concentrirter Schwefelsäure auf, überschichtet diese Lösung mit Chloroform und schüttelt um. Bei Gegenwart von Benzoë oder Storax färbt sich das Chloroform durch das in jenen Harzen enthaltene Benzoresin und Storesin violett bis blau (C. Denner).

Weisser Perubalsam, *Balsamum peruvianum album*, wird aus den Früchten von *Myroxylon* oder *Toluifera Pereirae* durch leichtes Pressen ge-

wonnen. Derselbe bildet ein honigdickes, blassgelbes, nach Tonkabohnen und Melilotus riechendes, gewürzhaft bitter schmeckendes Liquidum. Digerirt man ihn mit Alkohol, so wird eine grosse Menge davon gelöst, beim Stehen scheidet sich aus dieser Lösung Myroxocarpin aus. Das Myroxocarpin: $C^{24}H^{36}O^3$, bildet nach Stenhouse farblose, geruch- und geschmacklose, bei 115° C. schmelzende Nadeln, die bei der Oxydation mit Salpetersäure Oxalsäure, aber keine Pikrinsäure liefern. Nach Tschirch kommt das Myroxocarpin nur in dem früheren weissen Perubalsam, dagegen nicht in den später im Handel befindlichen Sorten vor.

Tolubalsam, *Balsamum tolutanum, Balsamum de Tolu.* Der Tolubalsam ist der Harzsaft von *Toluifera Balsamum* oder *Myroxylon toluiferum*, einem in Südamerika heimischen Baume aus der Familie der Papilionaceen. Die Gewinnung desselben geschieht in einer ähnlichen Weise wie die des Copaivabalsams. Der Tolubalsam bildet im frischen Zustande eine gelbbraune, dickflüssige, in dünner Schicht durchsichtige Masse von angenehmem Geruch und aromatischem, nur wenig kratzendem Geschmack. Bei längerer Aufbewahrung verliert er die Terpentinconsistenz und geht in eine feste, bisweilen krystallinische, zu einem gelblichen Pulver zerreibbare Harzmasse von bräunlicher, etwas ins Röthliche spielender Färbung über. Der Tolubalsam löst sich leicht in Alkohol von 90 bis 91 Proc., Chloroform, Aceton und Kali- oder Natronlauge. Auch in Aether ist der Tolubalsam löslich; in Petroleumäther und in Schwefelkohlenstoff ist er unlöslich.

Der Tolubalsam enthält etwa 1 Proc. eines schwach rechtsdrehenden, bei 160 bis 170° C. siedenden, mit den Wasserdämpfen flüchtigen Kohlenwasserstoffes: $C^{10}H^{16}$ — Tolen —; etwa 7,5 Proc. eines Gemenges von Zimmtsäure-Benzyläther (s. S. 1102) und Benzoësäure-Benzyläther (s. S. 1051), wechselnde Mengen (12 bis 15 Proc.) von freier Benzoësäure und freier Zimmtsäure, 0,5 Proc. Vanillin, sowie 75 bis 80 Proc. Harz, welches bei der Verseifung Zimmtsäure, wenig Benzoësäure und einen gerbstoffartigen Harzalkohol, Toluresinotannol: $C^{16}H^{14}O^3$, $O.CH^3$, OH, liefert (P. Oberländer). Bei der trockenen Destillation liefert der Tolubalsam, neben anderen Producten, Toluol: $C^6H^5.CH^3$.

Der Tolubalsam findet eine ähnliche Verwendung wie der Perubalsam. Die Reinheit desselben ergiebt sich durch das Aeussere, den Geruch und das Verhalten gegen Lösungsmittel (s. oben). Die Menge der Aschenbestandtheile übersteige 0,5 Proc. nicht.

Lässt man 0,5 g zerriebenen Tolubalsams mit 25 ccm Schwefelkohlenstoff unter zeitweiligem Umschütteln eine halbe Stunde lang stehen und verdunstet das Filtrat in einer Porcellanschale, so giebt sich die Gegenwart von Colophonium schon durch den Geruch des Verdunstungsrückstandes zu erkennen. Löst man hierauf denselben in wenig Eisessig und lässt in diese Lösung einige Tropfen concentrirter Schwefelsäure einfliessen, so tritt bei Gegenwart von Colophonium eine grüne Färbung auf.

Die Säurezahl (s. S. 625 und 1260) des Tolubalsams beträgt nach Beckurts 106 bis 135, nach der *Pharmacop. germ. Ed. IV.* 112 bis 168; die Aetherzahl (s. S. 625 und 1260) 55 bis 71 (Beckurts), 31,2 bis 40,5 (nach E. Dieterich); die Hübl'sche Jodzahl (s. S. 660) 153 bis 170 (Beckurts).

Flüssiger Storax.

Styrax, Storaxbalsam, *Styrax liquidus, Balsamum Styrax.*

Der flüssige Storax wird durch Ausschmelzen mittelst heissen Wassers aus der Rinde von *Liquidambar orientale*, einem in dem südlichen Theil von

Kleinasien und in Nordsyrien heimischen Baume, gewonnen. Da die unversehrte Rinde keinen Storax enthält, so muss dieser in derselben erst als pathologisches Product, in Folge vorhergegangenen Klopfens oder einer anderen, nicht näher bekannten Behandlungsweise, gebildet werden. Er bildet eine zähe, dickflüssige, undurchsichtige, in Wasser untersinkende, graue oder bräunliche Masse von benzoëartigem Geruch und aromatischem, kratzendem Geschmack. Der Storax ist meist mit etwas Wasser, welches geringe Mengen von Zimmtsäure und von Kochsalz enthält, vermischt. Entfernt man dasselbe durch Erwärmen, so geht er in eine klare, dunkelbraune Masse über. Selbst in dünner Schicht trocknet der Storax nur sehr langsam zu einer harzigen, klebrigen Masse ein. In Alkohol löst er sich zu einer trüben, dunkelbraunen, sauer reagirenden Flüssigkeit, aus der sich Pflanzenreste und andere Verunreinigungen abscheiden. Auch in Aether, Chloroform, Amylalkohol und Schwefelkohlenstoff ist er löslich. Petroleumäther, Terpentinöl und andere ätherische Oele lösen ihn nur zum Theil auf.

Der flüssige Storax besteht im Wesentlichen aus einem wechselnden Gemenge von Harz mit Zimmtsäureäthern verschiedener Verbindungen. Derselbe enthält in sehr beträchtlicher Menge zwei alkoholartige, amorphe, als α- und β-Storesin: $C^{35}H^{58}O^3$, bezeichnete Körper, sowie Zimmtsäureäther und eine Natriumverbindung: $C^{35}H^{57}NaO^3$, letzterer Alkohole; Styrol (siehe S. 1096) 0,1 bis 0,5 Proc.; freie Zimmtsäure; Styracin (s. S. 1102). In geringerer Menge kommen darin vor Zimmtsäure-Phenylpropyläther (s. S. 1022); Zimmtsäure-Aethyläther (s. S. 1102); eine nach Vanillin riechende und sich mit saurem Natriumsulfit verbindende, krystallisirbare, bei 65° C. schmelzende Substanz (Aethylvanillin?); ein wohlriechendes, linksdrehendes Oel, $C^{10}H^{16}O$ (0,4 Proc.); kautschukartige Substanz und Harze (v. Miller). Ob in dem Storax Metastyrol (s. S. 1097) und Zimmtsäure-Benzyläther (s. S. 1102) vorkommen, ist zweifelhaft. Die Handelswaare enthält ausser vorstehenden Bestandtheilen meist noch 20 bis 30 Proc. Wasser und 2 bis 10 Proc. von Verunreinigungen, die in Alkohol von 90 und 91 Proc. unlöslich sind.

Das mit den Wasserdämpfen übergehende Storaxöl (0,5 bis 1 Proc.) ist linksdrehend. Dasselbe enthält Styrol und Zimmtsäureäther. Das aus amerikanischem Storax (s. unten) erhaltene Storaxöl ist rechtsdrehend.

Der flüssige Storax dient als äusserliches Arzneimittel, sowie zu Parfümeriezwecken.

Prüfung. Der Storax sei specifisch schwerer als Wasser, er sinke daher darin, selbst auch in der Wärme, unter; bei echtem Balsam zeigen sich in letzterem Falle nur ganz vereinzelte, farblose Oeltröpfchen auf der Oberfläche. Die Menge des dem Storax beigemengten Wassers und der in Alkohol unlöslichen Unreinigkeiten übersteige 30 Proc. nicht. Löst man daher 10 Thle. des gleichmässig gemischten Storax in 100 bis 150 Thln. Alkohol von 90 bis 91 Proc. auf, filtrirt die trübe, sauer reagirende Lösung, verdampft dieselbe in einem Becherglase im Wasserbade und trocknet den Rückstand bei 100° C. bis zum constanten Gewicht, so müssen wenigstens 7 Thle. einer braunen, dickflüssigen Masse verbleiben, welche in Aether und Schwefelkohlenstoff bis auf wenige Flocken löslich ist. Der Aschengehalt des Storax übersteige 1 Proc. nicht wesentlich.

Gereinigter Storax, *Styrax liquidus depuratus*, wird durch Lösen des rohen Styrax in Alkohol und Eindampfen der filtrirten Lösung bis zur Honigconsistenz dargestellt. Als *Styrax calamitus* finden sich die Pressrückstände von der Bereitung des flüssigen Styrax im Handel.

Ein dem flüssigen Storax ähnliches Product wird aus dem in Mexico und Guatemala heimischen Baum *Liquidambar styraciflua* gewonnen. Dieser

als amerikanischer Storax, *Ambra liquida* oder *Liquidambar*, bezeichnete Balsam bildet eine klare, halbflüssige, gelbbraune, sauer reagirende Masse von storaxartigem Geruch. Er enthält neben Harzen freie Zimmtsäure, freie Benzoësäure, Styracin, Styrol, Zimmtsäure-Phenylpropyläther, Storesin (siehe oben) und ätherisches Oel. Zimmtsäureäthyläther ist in dem amerikanischen Storax nicht enthalten (v. Miller).

Meccabalsam oder Balsam von Gilead wird durch Einschnitte in die Rinde von *Balsamodendron gileadense*, eines in Palästina und am Rothen Meer heimischen Baumes gewonnen. Derselbe bildet ein dickflüssiges, braungelbes, schwach sauer reagirendes, trübes Liquidum von angenehm aromatischem Geruch und bitterlich-kratzendem Geschmack. Er löst sich klar in Aether, Aceton und Eisessig, trübe in Alkohol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Petroleumäther. Der Meccabalsam enthält beträchtliche Mengen eines terpenreichen ätherischen Oeles. Ueber seine sonstigen Bestandtheile ist nichts Näheres bekannt.

II. Hartharze.

Die Hartharze enthalten wenig oder gar kein ätherisches Oel und bilden in Folge dessen bei gewöhnlicher Temperatur feste, spröde, meist leicht zerreibliche Massen.

Fichtenharz.

Gemeines Harz, *Resina Pini.*

Als Fichtenharz kommt der am Stamm verschiedener Pinusarten, besonders von *Pinus Abies*, erhärtete Harzsaft in den Handel. Die grössten Mengen dieses Harzes liefern Finnland und Russland, geringere Mengen der Schwarzwald und die Schweiz. Ein Theil desselben besteht aus dem nach Beendigung der alljährlichen Terpentingewinnung aus den Einschnitten der Bäume noch ausfliessenden und in denselben erhärtenden Harzsaft, welcher bei Wiederbeginn der Terpentingewinnung alsdann gesammelt wird. Dasselbe bildet unregelmässige, anfangs klebrige, allmälig spröde oder zerreiblich werdende, meist stark verunreinigte, amorphe Stücke von weisslicher, gelber oder röthlicher Farbe und von terpentinartigem Geruch. Es besteht aus einem wechselnden Gemenge von Abietinsäure (s. unten), Terpentinöl und Wasser. Das sogenannte weisse Pech, *Pix alba* oder *Resina alba*, besteht aus gemeinem, durch Umschmelzen mit Wasser und Coliren gereinigtem Fichtenharz. Je nach dem längeren oder kürzeren Schmelzen bildet es weisse oder gelbe, trübe, undurchsichtige, amorphe, spröde Massen von eigenthümlichem, nicht unangenehmem Geruch. Es unterscheidet sich von dem gemeinen Fichtenharz durch grössere Reinheit und durch einen geringeren Gehalt an Terpentinöl.

Als Galipot wird aus Westfrankreich der eingetrocknete Harzsaft von *Pinus Pinaster* s. *maritima* in den Handel gebracht. Das Galipot unterscheidet sich in dem Aeusseren von dem gemeinen Fichtenharz durch seine krystallinische Beschaffenheit und seinen balsamischen Geruch. Es besteht aus einem wechselnden Gemenge von krystallinischen Pimarsäuren: $C^{20}H^{30}O^2$, amorpher Harzsäure (Pininsäure), Terpentinöl und Wasser.

Zur Darstellung der Pimarsäuren behandelt man Galipot in der

Kälte wiederholt mit Alkohol von 70 Proc., um den grössten Theil der amorphen Pininsäure und des Terpentinöles zu entfernen, trägt dann die abgepresste und gepulverte Masse rasch in Alkohol von 85 Proc., der auf 60° C. erwärmt ist, und kühlt die filtrirte Lösung ab. Die ausgeschiedene Säure wird in erwärmter Natronlauge von 3 Proc. gelöst, das erhaltene Natriumsalz aus heissem Wasser umkrystallisirt und schliesslich mit Salzsäure zerlegt. Die freie Säure ist endlich wiederholt aus Eisessig umzukrystallisiren. Zunächst scheidet sich hierbei Rechts-Pimarsäure: $C^{20}H^{30}O^2$, aus, während Links-Pimarsäure: $C^{20}H^{30}O^2$, in den Mutterlaugen verbleibt. Beide Säuren können auch durch die verschiedene Löslichkeit in heissem Ammoniak getrennt werden (A. Vesterberg).

Rechts-Pimarsäure bildet farblose, bei 210 bis 211° C. schmelzende rhombische Krystalle, die unlöslich in Wasser, schwer löslich in heissem Ammoniak sind. In Alkohol von 98 Proc. löst sie sich bei 15° C. 1 : 26 zu einer rechtsdrehenden Flüssigkeit. Im Vacuum ist sie fast unzersetzt destillirbar. Mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor erhitzt, geht sie in Colophenhydrür: $C^{20}H^{34}$, über.

Links-Pimarsäure bildet farblose, rhombische, bei 140 bis 150° C. schmelzende Krystalle, die unlöslich in Wasser, leicht löslich in heissem Ammoniak sind. In Alkohol von 98 Proc. löst sie sich bei 15° C. 1 : 10,8 zu einer linksdrehenden Flüssigkeit.

Durch Umschmelzen mit Wasser und Coliren wird das Galipot in das sogenannte Burgunder Harz oder das Burgunder Pech, *Resina pini burgundica*, übergeführt, welches im Wesentlichen in seinen Eigenschaften dem aus dem gemeinen Fichtenharz dargestellten weissen Pech entspricht. Ein dem Burgunder Pech sehr ähnliches Product wird als gekochter Terpentin, *Terebinthina cocta*, in den Handel gebracht. Letzterer verbleibt als Rückstand bei der Terpentinölgewinnung durch Destillation von Terpentin mit Wasser.

Prüfung. Die gute Beschaffenheit des gemeinen Fichtenharzes und des Galipots, sowie die des daraus dargestellten weissen und Burgunder Pechs, ergiebt sich durch das Aeussere, die helle Farbe und die möglichst vollständige Löslichkeit in erwärmtem Alkohol. Die frische Bruchfläche desselben zeige keine Wassertröpfchen. Der Gehalt an Wasser betrage weniger als 10 Proc. Zur Bestimmung desselben trockne man eine gewogene Menge einer zerkleinerten Durchschnittsprobe bei gewöhnlicher Temperatur über Schwefelsäure oder über Chlorcalcium bis zum constanten Gewicht. Bei 100° verliert das Harz ausser Wasser auch Terpentinöl.

Das Fichtenharz etc. dient als Zusatz zu Pflastern, Seifen und Ceraten, sowie zum Pichen der Bierfässer.

Colophonium.

Geigenharz, *Resina Colophonium, Colophonium.*

Als Colophonium bezeichnet man das von Wasser und von ätherischem Oel durch längeres Erhitzen vollständig befreite Harz der verschiedenen Pinusarten. In grossem Maassstabe geschieht die Gewinnung des Colophoniums in Amerika, wo der Terpentin behufs Darstellung von Terpentinöl (s. S. 1180) in kupfernen Blasen, meist ohne Zusatz von Wasser, so lange der directen Destillation unterworfen wird, als noch Oel übergeht. Hierauf wird der dünnflüssige, klare Destillationsrückstand aus den Blasen abgelassen,

colirt, in Fässer gegossen und nach dem Erstarren direct zum Versand gebracht.

Das Colophonium bildet je nach dem Grad der Erhitzung, welche bei seiner Darstellung zur Anwendung gelangte, eine durchsichtig blassgelbe oder durchscheinend braungelbe, spröde, glasglänzende, fast geruch- und geschmacklose Masse, von grossmuscheligem Bruch. Sein specifisches Gewicht beträgt 1,07 bis 1,08. Gegen 80° C. erweicht es und schmilzt bei 90 bis 100° C., bisweilen auch erst bei 120 bis 130° C. Es löst sich leicht in Alkohol, Aether, Eisessig und Chloroform. Die Lösungen zeigen schwache Fluorescenz. In Petroleumäther, Schwefelkohlenstoff und Benzin löst es sich nur theilweise. Die Lösung des Colophoniums in absolutem Alkohol besitzt neutrale Reaction; erst nach der Verdünnung mit Wasser tritt saure Reaction ein. Von Kali- und Natronlauge wird es gelöst unter Bildung von Harzseifen. Mit Fetten, Bleipflaster und Wachs lässt es sich zusammenschmelzen.

Das Colophonium besteht fast vollständig aus einem amorphen Körper, welcher vielleicht als das Anhydrid der Abietinsäure (s. unten), vielleicht auch nur als amorphe Abietinsäure aufzufassen ist. Wird das Colophonium im zerkleinerten Zustande mit Alkohol von 70 Proc. übergossen, so verwandelt es sich allmälig in ein sandiges Krystallpulver von Abietinsäure (s. unten). Durch Kochen mit verdünnter Salpetersäure wird das Colophonium zu Isophtalsäure (s. S. 1059), Trimellithsäure (s. S. 1060), Terebinsäure (s. S. 530) und anderen Producten, durch Chromsäure zu Essigsäure und wenig Trimellithsäure, durch Kaliumpermanganat zu Kohlensäureanhydrid, Essigsäure und Ameisensäure oxydirt. Bei der trockenen Destillation des Colophoniums bilden sich zahlreiche, zum Theil gasförmige, zum Theil flüssige Producte.

Die flüchtigsten Antheile des flüssigen Colophoniumdestillationsproducts finden als Harzessenz oder Harzspiritus, die höher siedenden, dickflüssigen, durch eine stark blaue Fluorescenz ausgezeichneten Oele als Harzöl technische Verwendung. Die Harzessenz besteht nach Kelbe, Tilden, Armstrong, Rénard u. A. im Wesentlichen aus einem Gemisch von Kohlenwasserstoffen aus der Reihe der Paraffine [z. B. C^5H^{12} (35 bis 38° C.), C^6H^{14} (64 bis 66° C.), C^7H^{16} (95 bis 96° C.)], der Olefine [z. B. C^5H^{10} (35 bis 40° C.), C^6H^{12} (67 bis 70° C.), C^7H^{14} (98 bis 100° C.)]; der aromatischen Verbindungen (z. B. Toluol, Isoxylol, Cumol, Meta-Isocymol, Hexahydrotoluol, Hexahydroxylol, Hexahydrocumol etc.) und der Terpene $C^{10}H^{16}$ (Pinen, Dipenten) mit Isobutylaldehyd, Valeraldehyd und anderen sauerstoffhaltigen, nur unvollkommen bekannten Verbindungen (Colophonon, Colophonin, Retinol, Resineïn etc.). Das Harzöl scheint aus einem Gemenge flüssiger hochsiedender Terpene mit festen, nicht näher bekannten Körpern (Metanaphtalin oder Resisteren) zu bestehen. Das rohe Destillationsproduct des Colophoniums enthält, ausser obigen Körpern, Essigsäure, Propionsäure, Isobuttersäure, Valeriansäure, Capronsäure, Oenanthsäure und andere Glieder der Fettsäurereihe, sowie bis zu 25 Proc. Abietinsäure.

Bei der Destillation mit Aetzkalk liefert das Colophonium, ausser gasförmigen Kohlenwasserstoffen, Aceton, Amylen und einen bei 95° C. siedenden Körper $C^5H^{10}O$. Mit Zinkstaub destillirt, liefert das Colophonium und die Abietinsäure Toluol, Naphtalin, Methyl-Aethylbenzol, Methylnaphtalin, Methylanthracen etc. Wird das Colophonium im Vacuum (bei 30 mm Druck) destillirt, so entstehen als Hauptproducte Colophen: $C^{20}H^{32}$, und Isosylvinsäureanhydrid: $C^{40}H^{58}O^3$. Letzteres siedet bei 248 bis 250° C. und erstarrt nach kurzer Zeit zu einer spröden, mikrokrystallinischen Masse. Durch Kalilauge wird dasselbe in die bei 60,5 bis 62,5° C. schmelzende Isosylvinsäure: $C^{20}H^{30}O^2$, übergeführt (Bischoff, Nestvogel).

Das Colophonium findet ausgedehnte Verwendung. Es dient zur Herstellung von Pflastern, Salben, Firnissen, Kitten, Harzseifen, Harzessenz, Harzöl etc., sowie zum Auspichen der Bierfässer. Beim Löthen der Metalle dient es als Reductionsmittel.

Prüfung. Die Brauchbarkeit des Colophoniums giebt sich durch die helle Farbe, die Durchsichtigkeit und die vollständige Löslichkeit in warmem Alkohol zu erkennen.

Abietinsäure: $C^{19}H^{28}O^2$ [1]) (Abietsäure, früher auch Sylvinsäure genannt). Zur Darstellung dieser Säure übergiesst man zerkleinertes Colophonium mit Alkohol von 70 Proc., giesst nach zwei Tagen die Flüssigkeit von dem Rückstande ab, wäscht letzteren zwei- bis dreimal mit schwachem Weingeist nach und löst alsdann die abgepresste krystallinische Masse in möglichst wenig Eisessig. Die allmälig ausgeschiedenen harten Krusten sind hierauf in heissem Alkohol zu lösen, die Lösung mit etwas Wasser zu versetzen und umzurühren, worauf sie alsbald zu einem Brei feiner Krystallschuppen erstarrt. Auch beim Einleiten von Chlorwasserstoff in alkoholische Colophoniumlösung scheidet sich Abietinsäure aus. Die Abietinsäure bildet eine weisse, lockere, aus feinen, triklinen Krystallblättchen bestehende Masse, welche bei 153 bis 154° C. schmelzen. Natriumamalgam führt in alkoholischer Lösung die Abietinsäure in Hydroabietinsäure über, welche in fettglänzenden Blättchen krystallisirt. Wird die Abietinsäure in schwach alkalischer Lösung mit Kaliumpermanganatlösung (1 Thl. Abietinsäure, 1 Thl. $KMnO^4$) oxydirt, so wird eine Ketonsäure $C^{10}H^{16}O^3$ als ein weisses, kreideartiges, bei 123° C. schmelzendes Pulver gebildet. Die Abietinsäure ist eine einbasische Säure. Die Alkalisalze derselben (durch Neutralisation der alkoholischen Lösung mit ätzenden Alkalien darstellbar) bilden krystallinische, in Wasser lösliche Massen, die übrigen Salze (durch Umsetzung darstellbar) amorphe, in Wasser unlösliche Verbindungen.

Die Abietinsäure zeigt in ihren Reactionen Aehnlichkeit mit dem Cholesterin (s. S. 683).

Benzoë.

Benzoë, Resina Benzoë.

Die Benzoë ist ein Harz, welches in Siam, Java, Sumatra und Borneo, theils durch freiwilliges Ausfliessen, theils durch Einschneiden der Rinde von *Styrax Benzoïn*, einer baumartigen Styracee, als pathologisches Product gewonnen wird. Die äussere Beschaffenheit der Benzoë ist bei den verschiedenen Handelssorten eine sehr verschiedene. Dieselbe besteht meist aus einer graubraunen, porösen, leicht zerreiblichen, vanilleartig riechenden Masse, in welcher häufig heller gefärbte, unregelmässige Körner von $^1/_2$ bis 2 cm Durchmesser und milchweissem Bruch (Mandeln) eingebettet sind. Die Benzoë besitzt einen balsamischen Geschmack. Beim Erhitzen schmilzt sie (gegen 100° C.) und entwickelt Dämpfe von Benzoësäure (vergl. S. 1041). Kochendes Wasser entzieht ihr einen Theil der darin enthaltenen Benzoësäure. In der fünffachen Menge Alkohol löst sie sich bis auf eine geringe Menge von Unreinigkeiten zu einer sauer reagirenden Flüssigkeit auf, die durch Wasserzusatz milchig getrübt wird.

Auch in Aether ist die Benzoë, bis auf die mechanischen Verunreinigungen, löslich.

---

[1]) Nach Mach: nach Perrenoud: $C^{40}H^{54}O^4$; nach Liebermann identisch mit Pimarsäure: $C^{20}H^{32}O^2$; nach Maly: $C^{44}H^{64}O^5$.

Die Siam-Benzoë enthält freie Benzoësäure in wechselnden Mengen, dagegen keine Zimmtsäure (weder frei, noch gebunden); 0,15 Proc. Vanillin und 0,3 Proc. einer angenehm aromatisch riechenden, neutralen Flüssigkeit, welche ein Benzoësäureäther zu sein scheint. Die Hauptmenge der Siam-Benzoë setzt sich aus einem Gemisch von Benzoësäure-Benzoresinoläther: $C^{16}H^{25}O.OC^7H^5O$, und Benzoësäure-Siaresinotannoläther: $C^{12}H^{13}O^2.OC^7H^5O$, zusammen (F. Lüdy).

Das Benzoresinol: $C^{16}H^{26}O^2$, krystallisirt aus Aceton in weissen, bei 272° C. schmelzenden Nadeln, welche sich in concentrirter Schwefelsäure mit carminrother Farbe lösen. Das Siaresinotannol: $C^{12}H^{14}O^3$, ist ein braunes, amorphes, in concentrirter Schwefelsäure mit rothbrauner Farbe lösliches Pulver. Diese beiden Harzalkohole stehen in der Siam-Benzoë im Verhältniss von 8,3 : 91,7. Dieselben können in concentrirter alkoholischer Lösung durch starke alkoholische Kalilauge, die nur das Siaresinotannol als Kaliumsalz fällt, getrennt werden. Das Benzoresinolkalium: $C^{16}H^{25}KO^2$, welches schwer in kaltem Wasser, leicht in Alkohol löslich ist, ist krystallisirbar (F. Lüdy).

Die Sumatra-Benzoë enthält freie Benzoësäure und freie Zimmtsäure, Spuren von Benzaldehyd und Benzol (nach Lüdy), etwa 1 Proc. Vanillin, etwa 1 Proc. Zimmtsäure-Phenylpropyläther (s. S. 1022), etwa 2,3 Proc. Styracin (s. S. 1102) und Zimmtsäure-Benzyläther (siehe S. 1102), Der Hauptbestandtheil der Sumatrabenzoë setzt sich aus einem Gemisch von wenig Zimmtsäure-Benzoresinoläther: $C^{16}H^{25}O.OC^9H^7O$, und viel Zimmtsäure-Resinotannoläther: $C^{18}H^{19}O^3.OC^9H^7O$, zusammen. Das Benzoresinol der Siam- und Sumatrabenzoë sind identisch. Das Resinotannol der Sumatrabenzoë ist dem Siaresinotannol der Siambenzoë sehr ähnlich (F. Lüdy).

Die Penang-Benzoë, welche selten im Handel ist, ähnelt der Sumatra-Benzoë; sie enthält Benzoësäure und Zimmtsäure.

Die Palembang-Benzoë enthält keine Zimmtsäure, wohl aber Benzoësäure in sehr reichlicher Menge (s. S. 1041).

Bei der trockenen Destillation liefert die Benzoë neben anderen Producten Benzoësäure und Styrol, bei der Destillation mit Zinkstaub besonders Toluol. In concentrirter Schwefelsäure löst sich die Benzoë mit schön rother Farbe.

Die Benzoë dient zum Räuchern, sowie zur Darstellung von Benzoësäure (s. S. 1041) und von Benzoëtinctur (1 Thl. Benzoë, 5 Thle. Alkohol von 90 bis 91 Proc.).

Prüfung. Die gute Beschaffenheit der Benzoë ergiebt sich durch das Aeussere, den Geruch und die möglichst vollständige Löslichkeit in Alkohol: das Ungelöste betrage höchstens 5 Proc. Der Gehalt an Benzoësäure betrage nicht weniger als 10 Proc. Zur Ermittelung des Benzoësäuregehalts bestimme man die Ausbeute, welche eine Durchschnitttprobe von 20 bis 30 g an *Acidum benzoïcum crystallisatum* (s. S. 1042) liefert. Die gewonnene Benzoësäure sei frei von Zimmtsäure (s. S. 1046). Der Gehalt an Zimmtsäure lässt sich in der Benzoë meist auch in der Weise erkennen, dass man eine kleine Menge derselben, im feingepulverten Zustande, mit Kaliumpermanganatlösung erwärmt: Geruch nach Benzaldehyd.

Die Säurezahl der Siam-Benzoë (s. S. 625 und 1260) beträgt 130 bis 160, die Verseifungszahl (s. S. 635) 220 bis 240. Die Menge der Aschenbestandtheile ist in den guten Benzoësorten nur eine sehr geringe: höchstens 2 Proc.

Palmen-Drachenblut, *Sanguis draconis*, ist das aus den Früchten von *Calamus Draco* oder *Daemonorops Draco* freiwillig austretende Harz. Es bildet eine braunrothe, meist in Stangen geformte, spröde Masse mit schön rothem Bruch, welche in Alkohol, Benzol, Chloroform und ätzenden Alkalien löslich ist. Dasselbe enthält nach K. Dieterich 2,5 Proc. eines weissen Harzes, Dracoalban: $C^{20}H^{40}O^4$; 13,6 Proc. eines gelben Harzes, Dracoresen: $C^{26}H^{44}O^2$; 56,9 Proc. eines rothen Harzes, 18,4 Proc. pflanzliche Rückstände, 8,3 Proc. Aschenbestandtheile, sowie geringe Mengen eines in Aether unlöslichen Harzes und von Phlobaphenen. Das rothe Harz besteht aus einem Gemisch von Benzoësäure-Dracoresitannoläther: $C^6H^5—CO.OC^8H^9O$, und Benzoylessigsäure-Dracoresitannoläther: $C^6H^5.CO.CH^2—CO.OC^8H^9O$. Das Dracoresitannol: $C^8H^9O.OH$, ist ein gelbbraunes, amorphes Pulver. Beim Schmelzen mit Kalihydrat liefert das Drachenblut unter Anderem Phloroglucin (s. S. 1019), Benzoësäure, Paraoxybenzoësäure (s. S. 1078), Protocatechusäure (s. S. 1083) und Oxalsäure (Hlasiwetz, Barth). Obschon das Drachenblut beim Erhitzen Benzoësäure abgiebt, so scheint dieselbe doch nicht im freien Zustande darin enthalten zu sein. Bei der trockenen Destillation liefert es Toluol, Styrol, Benzoësäure und andere Körper. Beim Erhitzen mit Zinkstaub entstehen Styrol, Toluol, Aethylbenzol und die Verbindungen $C^{11}H^{16}O$ (Siedep. 214° C.), $C^{13}H^{20}O$ (Siedep. 258° C.), $C^{16}H^{20}O^3$ (Siedep. 238° C.).

Das Drachenblut dient zum Färben von Harzfirnissen.

Das socotrinische Drachenblut von *Dracaena Cinnabari* ist nur äusserlich dem Palmen-Drachenblut ähnlich. Dasselbe enthält weder Benzoësäure-, noch Zimmtsäureäther, dagegen ein Harz der Formel $C^{18}H^{18}O^4$ (Lojander).

Gelbes Acaroidharz, Botanybayharz, Xanthorrhoeaharz, das Harz der Rinde von *Xanthorrhoea hastilis*, einer in Neu-Holland heimischen Liliacee, ist eine gelbe, zerreibliche, bestäubte Masse von balsamischem Geruch. Es löst sich in Alkohol, Aether und in ätzenden Alkalien; letztere Lösung enthält benzoësaures und zimmtsaures Salz. Bei der trockenen Destillation liefert es Benzol, Phenol, Styrol, Benzoësäure und Zimmtsäure, beim Schmelzen mit Kalihydrat Paraoxybenzoësäure und Protocatechusäure. Salpetersäure erzeugt daraus grosse Mengen von Pikrinsäure. Durch Auskochen mit Wasser können dem Acaroidharz etwa 10 Proc. Paracumarsäure (s. S. 1105), 1 Proc. Zimmtsäure und Benzoësäure, sowie ein dem Vanillin ähnlicher Körper und Paraoxybenzaldehyd (s. S. 1032) entzogen werden (M. Bamberger). Nach Hildebrand besteht die Hauptmasse des gelben Acaroidharzes aus Paracumarsäure-Xanthoresitannoläther. Das Xanthoresitannol: $C^{43}H^{45}O^9.OH$, ist ein amorpher, in Aether unlöslicher Körper. Das Acaroidharz enthält ferner Styracin (s. S. 1102) und andere Zimmtsäureäther.

Das rothe Acaroidharz von *Xanthorrhoea australis* und anderen Xanthorrhoeaarten kommt in kleinen, rothbraunen, stark bestäubten Stücken mit glänzendem Bruch im Handel vor. Dasselbe enthält 1 Proc. freie und 2 Proc. gebundene Paracumarsäure (s. S. 1105) und 0,6 Proc. Paraoxybenzaldehyd (s. S. 1032). Den Hauptbestandtheil (85 Proc.) des Harzes macht der Paracumarsäure-Erythroresitannoläther aus. Das Erythroresitannol: $C^{40}H^{39}O^9.OH$, ist ein braunes, in Aether lösliches Pulver. Zimmtsäure und deren Aether sind nicht in dem rothen Acaroidharze enthalten (Hildebrand).

Guajakharz, *Resina Guajaci*, wird in Westindien durch Ausschmelzen oder Auskochen des Kernholzes von *Guajacum officinale*, welches etwa 25 Proc.

davon enthält, gewonnen. Es bildet dunkelgrüne bis braunschwarze, haselnuss- bis wallnussgrosse, spröde Massen mit muschligem, glänzendem Bruch. Es besitzt einen schwachen, etwas an Benzoë erinnernden Geruch und einen scharfen, kratzenden Geschmack. In Alkohol, Aether, Chloroform, Aceton und in ätzenden Alkalien ist es löslich. Die alkoholische Lösung reagirt schwach sauer. Durch oxydirende Agentien, z. B. Eisenchlorid, salpetrige Säure, Ozon, Chlor, Chromsäure, färbt sich das Guajakharzpulver und seine alkoholische Lösung intensiv blau. Das Guajakharz enthält nach Hadelich und nach Lücker 70,3 Proc. amorpher Guajakonsäure: $C^{20}H^{24}O^5$; 10,5 Proc. krystallisirbarer, bei 78° C. schmelzender Guajakharzsäure: $C^{20}H^{24}O^4$; 9,8 Proc. amorphen Guajak-Betaharzes: $C^{21}H^{22}O^7$ (Guajacinsäure); 3,7 Proc. Gummi, sowie geringe Mengen von wenig charakterisirten Körpern, wie Guajakgelb: $C^{20}H^{20}O^7$, Guajak- oder Guajacylsäure, Guajaköl, und Aschenbestandtheilen. Von obigen Bestandtheilen wird nur die Guajakonsäure durch oxydirende Agentien blau gefärbt. Das hierbei gebildete Guajakblau: $C^{20}H^{20}O^6$, ist ein blaues, amorphes, leicht zersetzbares Pulver. Bei der trockenen Destillation liefert das Guajakharz Guajacol (s. S. 1005), Kreosol (s. S. 1013), Guajol: C^5H^8O [eine bei 116° C. siedende, nach Bittermandelöl riechende, aus dem Aldehyd der Methylcrotonsäure (s S. 692) bestehende Flüssigkeit — Herzig —], und Pyroguajacin: $C^{18}H^{18}O^3$ oder $C^{19}H^{22}O^3$ (Wieser). Letztere Verbindung bildet irisirende, geruchlose, bei 180° C. schmelzende Blättchen, welche durch Eisenchlorid grün, durch Schwefelsäure allmälig blau gefärbt werden. Beim Schmelzen mit Kalihydrat werden aus dem Guajakharz flüchtige Fettsäuren, Protocatechusäure und andere Körper gebildet. Mit Zinkstaub erhitzt, liefert das Guajakharz nach Bötsch Kreosol, Toluol, Xylol, Pseudocumol und Guajen: $C^{12}H^{12}$ (fluorescirende Blättchen, Schmelzp. 97 bis 98° C.).

Das Guajakharz findet beschränkte arzneiliche Anwendung. In alkoholischer Lösung bildet es im Verein mit Kupfersulfat ein sehr empfindliches Reagens auf Blausäure (s. S. 721).

Mastix, *Resina Mastiche,* wird auf der Insel Chios durch Einschneiden der Rinde von *Pistacia lentiscus* gewonnen. Es bildet rundliche, meist erbsengrosse, gelbliche, aussen bestaubte, durchsichtige, spröde Körner, welche beim Kauen erweichen. Beim Erwärmen entwickelt das Mastix einen angenehm balsamischen Geruch. In Alkohol ist es nur theilweise, in siedendem Aceton und in Benzol dagegen vollständig löslich. Es enthält 2 Proc. eines rechtsdrehenden ätherischen Oeles von 0,858 specif. Gewicht bei 15° C. (im Wesentlichen aus einem bei 155 bis 160° C. siedenden Terpen: $C^{10}H^{16}$, + Pinen, bestehend), 80 bis 90 Proc. eines sauren, in kaltem Alkohol löslichen Harzes (Mastixsäure: $C^{20}H^{32}O^2$) und 10 bis 20 Proc. indifferenten, in kochendem Alkohol löslichen Masticins: $C^{20}H^{32}O$ (Johnston). Das Mastix dient zum Räuchern, zur Herstellung von Firniss, von Lack, von Kitt etc.

Ladanum, *Ladanum*, ist ein aus *Cistus creticus*, einem in Südeuropa, Creta, Cypern und im Orient einheimischen Strauch fliessendes, ambraartig riechendes Harz. Dasselbe liefert bei der Destillation mit Wasserdämpfen 0,9 Proc. eines goldgelben ätherischen Oeles von kräftigem Ambrageruch, welches in der Kälte ein krystallinisches Stearopten abscheidet; specif. Gewicht 1,011 bei 15° C. (Schimmel u. Comp.).

Sandarak, *Sandaraca, Resina Sandaraca,* fliesst freiwillig oder in Folge von Einschnitten aus dem Stamm von *Callitris quadrivalvis,* einer in Algier wachsenden Cupressinee. Der Sandarak bildet tropfenförmige, länglich-runde, gelbliche, weiss bestaubte, durchscheinende Körner mit glasglänzendem Bruch.

Beim Kauen erweicht er nicht. Erhitzt, verbreitet er einen angenehmen Geruch. In kaltem Alkohol ist er nur zum Theil, in heissem Alkohol und in Terpentinöl vollständig löslich. Der Sandarak besteht nach A. Balzer aus 85 Proc. Sandaracolsäure: $C^{43}H^{61}O^3(OH)(O.CH^3)CO.OH$, und 10 Proc. Callitrolsäure: $C^{65}H^{84}O^6$. Die Sandaracolsäure bildet ein weisses, krystallinisches, bei 140° C. schmelzendes Pulver, welches in Alkohol und in Aether löslich ist. Die Callitrolsäure krystallisirt aus Alkohol in farblosen, bei 248° C. schmelzenden Prismen. Ausserdem enthält der Sandarak geringe Mengen ätherischen Oeles und eines in Wasser löslichen Bitterstoffes. Der Sandarak dient zum Räuchern und zur Darstellung von Firniss.

Dammarharz, *Resina Dammarae*, ist das Harz von *Dammara orientalis*, einer auf den Molukken einheimischen Conifere. Dasselbe bildet rundliche, mehrere Centimeter grosse, farblose oder gelbliche, durchsichtige, leicht zerreibliche Massen mit muscheligem, glasglänzendem Bruch. Es ist härter als Colophonium, weicher jedoch als Copal. In kaltem Alkohol und in Aether ist er nur theilweise löslich; von Schwefelkohlenstoff, Chloroform und Terpentinöl wird es dagegen gelöst. Die Angaben über die Bestandtheile des Dammarharzes lauten sehr widersprechend. Nach Dulk enthält dasselbe Spuren von ätherischem Oel, etwa 80 Proc. eines sauren, nur sehr unvollkommen studirten Harzes (Dammarylsäure) und etwa 20 Proc. eines indifferenten Harzes $(C^{10}H^{16})^n$. Nach Graf enthält das Dammarharz 1 Proc. einer einbasischen Säure: $C^{18}H^{32}O^3$, als gelbliches, geruchloses, in Alkohol, Aether und Chloroform lösliches Pulver, welches nicht ohne Zersetzung schmilzt, 60 Proc. eines bei 61° C. schmelzenden, in Alkohol löslichen Harzes, ohne sauren Charakter: $C^{20}H^{42}O^2$, und 40 Proc. eines in Alkohol unlöslichen, bei 144 bis 145° C. schmelzenden Harzes. Glimmann fand im Dammarharze 23 Proc. krystallinischer Dammarolsäure: $C^{54}H^{77}O^3(OH)(CO.OH)^2$, 40 Proc. alkohollöslichen α-Dammar-Resen: $C^{22}H^{34}O^2$, und 22,5 Proc. alkoholunlöslichen β-Dammar-Resen: $C^{31}H^{52}O$. Das Dammarharz dient zur Darstellung von Lack.

Copal. Als Copal bezeichnet man eine Anzahl von Harzen, deren Abstammung nur zum Theil bekannt ist. Dieselben kennzeichnen sich durch grosse Härte, hohen Schmelzpunkt und durch Widerstandsfähigkeit gegen die allgemeinen Lösungsmittel der Harze. Besonders sind es die an der Ost- und Westküste von Afrika und in Südamerika wachsenden Bäume der Gattung *Hymenaea, Trachylobium, Vouapa* und *Guiburtia*, Familie der Caesalpiniaceen, welche die grösste Menge des Copals liefern (ostafrikanischer, westafrikanischer und südamerikanischer Copal). Auch das Harz der in Neu-Seeland und in Caledonien heimischen Conifere *Dammara australis* (Kowrie- oder Kouri-Copal), sowie das Harz der in Ostindien wachsenden Dipterocarpee *Valeria indica* (Manilla-Copal) wird als Copal in den Handel gebracht. Das Aussehen des Copals [1]), das specifische Gewicht (1,05 bis 1,15), sowie das Verhalten desselben gegen Lösungsmittel ist je nach der Sorte ein sehr verschiedenes. Einige Copalsorten lösen sich zum grössten Theil in ätherischen Oelen, kochendem Alkohol, Aceton, Aether und Chloroform, andere quellen in diesen Lösungsmitteln nur auf und wieder andere werden kaum merklich davon angegriffen. Die Widerstandsfähigkeit der Copale gegen Lösungsmittel wird aufgehoben durch lange Aufbewahrung im gepulverten Zustande an der Luft oder durch längeres Schmelzen. In Epichlorhydrin und Dichlorhydrin, in erwärmter Kali- oder Natronlauge, sowie in alkoholischem Ammoniak sind

[1]) Hierüber sind die ausführlichen Lehrbücher der Pharmakognosie, besonders Wiesner, Rohstoffe des Pflanzenreichs, zu befragen.

die Copale löslich. Wässerige Chloralhydratlösung von 80 Proc. löst die echten Copale nicht auf. Nach Stephan besteht der Zanzibar-Copal aus 80 Proc. Trachylolsäure: $C^{54}H^{85}O^3(OH)(CO.OH)^2$, einem weissen, bei 165° C. schmelzenden Pulver, 4 Proc. der bei 106° C. schmelzenden Isotrachylolsäure: $C^{54}H^{85}O^3(OH)(CO.OH)^2$, 6 Proc. α- und β-Copal-Resen, sowie kleine Mengen von Bitterstoff und ätherischem Oel. Ueber die Besandtheile der übrigen Copalsorten ist bisher nichts bekannt.

Der Copal dient zur Darstellung von Firnissen und Lacken, sowie in besonders schönen, durchsichtigen harten Stücken zur Herstellung von Schmuckgegenständen, Schnitzereien etc. Von dem Bernstein unterscheidet sich der Copal besonders dadurch, dass er bei der trockenen Destillation (Erhitzen in einem langen, engen Röhrchen) keine Bernsteinsäure liefert (siehe Bernstein). Copal liefert hierbei, neben anderen Producten, Isopren (s. S. 141), Pinen und Dipenten.

Animeharz, *Resina Anime,* wird durch Einschnitte aus dem Stamm von *Hymenaea Courbaril,* einer in Westindien und in Südamerika heimischen Caesalpiniacee, gewonnen. Es bildet unregelmässige, blassgelbe, leicht zerreibliche Stücke mit glasigem Bruch. Es riecht und schmeckt balsamisch. Es enthält 2,4 Proc. ätherischen Oeles, 54 Proc. amorphen, in kaltem Alkohol löslichen Harzes und 42 Proc. krystallisirbaren, in kochendem Alkohol löslichen Harzes: $C^{20}H^{32}O$ (?). Das Animeharz dient zum Räuchern, bisweilen auch als Zusatz zu Firnissen (Paoli, Laurent).

Elemiharz, *Elemi, Gummi* s. *Resina Elemi,* ist der erhärtete Harzsaft von *Amyris Plumieri, Icica Icicariba* und anderer nicht näher bekannter, in Mexico (Yukatan), Westindien, Südamerika und Manilla heimischer Bäume aus der Familie der Burseraceen. Dasselbe bildet unregelmässige, harte oder klebrige, etwas durchscheinende Massen von grünlich gelber oder gelber Farbe und von starkem, eigenthümlichem Geruch. Es ist leicht schmelzbar und in kochendem Weingeist löslich. Bei der trockenen Destillation liefert es unter Anderem Rechts-Phellandren. Das Elemiharz enthält etwa 10 Proc. eines ätherischen, aus Rechts-Phellandren: $C^{10}H^{16}$, Dipenten: $C^{10}H^{16}$, etc. bestehenden Oeles (Wallach), 60 bis 70 Proc. amorphen, in kaltem Weingeist löslichen Harzes, 20 bis 25 Proc. krystallisirbaren, in kochendem Weingeist löslichen, bei 177° C. schmelzenden Amyrins: $C^{25}H^{42}O$, sowie geringe Mengen von krystallisirbarer Elemisäure: $C^{35}H^{46}O^4$, von krystallisirbarem, bei 133,5° C. schmelzendem Bryoïdin: $C^{20}H^{38}O^3$, und von einem nicht näher bekannten Bitterstoff. Das Bryoïdin wird durch trockenes Chlorwasserstoffgas roth, blau, violettblau und endlich grün gefärbt (Flückiger, Buri).

Nach Vesterberg besteht das in einer Menge von 20 bis 25 Proc. in dem Elemiharz enthaltene Amyrin aus zwei isomeren, den Charakter einatomiger, dem Cholesterin nahestehender Alkohole tragenden Körpern, die durch Umkrystallisiren ihrer Acetylderivate aus Ligroïn zu trennen sind. α-Amyrin: $C^{30}H^{49}.OH$, bildet lange, bei 181° C. schmelzende Nadeln, deren alkoholische Lösung rechtsdrehend ist. PCl^5 führt dasselbe in α-Amyrilen: $C^{30}H^{48}$, über; Prismen, bei 135° C. schmelzend. β-Amyrin: $C^{30}H^{49}.OH$, ist dem α-Amyrin sehr ähnlich, schmilzt aber bei 193 bis 194° C. und ist in Alkohol schwerer löslich. PCl^5 führt es in das bei 175 bis 180° C. schmelzende, in langen Prismen krystallisirende β-Amyrilen: $C^{30}H^{48}$, über. Brom führt in CS^2-Lösung die Amyrine in Monobromsubstitutionsproducte über, von denen die α-Verbindung krystallisirbar ist; Schmelzp. 177,5° C.

Das Elemiharz dient zur Herstellung von Salben, Pflastern und Firnissen.

Tacamahac, *Resina Tacamahaca,* wird aus verschiedenen Burseraceen, wie *Icica heptaphyllum, Calophyllum Inophyllum* etc., gewonnen. Das Tacamahacharz bildet je nach der Abstammung ein weisses, gelbbraunes oder grünliches, dem Elemi ähnliches Harz (ostindisches), oder feste, durchscheinende, bräunliche Massen (amerikanisches). Ueber die Bestandtheile dieser Harze ist bisher nichts bekannt.

Lack, Gummilack, *Resina laccae.* Aus den jungen Zweigen von *Croton* s. *Alcurites laccifera,* und *Butea frondosa*, sowie von verschiedenen Ficus-, Zizyphus- und Mimosaarten Ostindiens wird durch den Stich der befruchteten Weibchen der Lackschildlaus (*Coceus lacca*) ein braunrothes Harz ausgeschieden, welches die Thiere und deren Eier umhüllt und in Folge dessen die Oberfläche der Zweige als eine warzige Kruste umgiebt. Die mit einer derartigen Harzkruste überzogenen Zweige kommen als Stocklack, *Lacca in baculis*, in den Handel. Der von den Zweigen abgeklopfte, etwa erbsengrosse, unregelmässige Stücke bildende, häufig durch Abwaschen mit verdünnter Lauge zum Theil von Farbstoff befreite Lack führt den Namen Körnerlack, *Laeca in granis,* der in Kuchen oder Broden geformte den Namen Klumpenlack, *Lacca in massis.* Der naturelle Lack, der Stocklack, enthält nach Benedickt, Ulzer, Farner u. A. etwa 70 bis 80 Proc. Harze, etwa 6 bis 10 Proc. eines carminartigen Farbstoffes (der jenen Farbstoff enthaltende Farbenlack, *Lackdye,* enthält nach R. Schmidt 10 bis 13 Proc. Laccaïnsäure: $C^{16}H^{12}O^8$, 16 bis 18 Proc. Kieselsäure, Thonerde, Kalk etc.), 4,5 bis 6 Proc. Wachs, welches zur Hälfte aus Ceryl- und Melissylalkohol, zur anderen Hälfte aus Fettsäureäther derselben besteht, 2 bis 5 Proc. Pflanzenleim, sowie wechselnde Mengen fremder Stoffe. Der vor dem Ausschlüpfen der jungen Schildläuse gesammelte Lack ist reicher an Farbstoff, als der nach dem Ausschlüpfen gesammelte. Dieser Farbstoff kann dem Harz durch Ausziehen mit schwacher Sodalösung entzogen und aus letzterer Lösung durch Alaun in Gestalt eines schön rothen Farbenlackes (Lacklack, Indischer Lack) abgeschieden werden.

Das in dem Stocklack enthaltene Harz ist nach Farner zu 65 Proc. in Aether löslich, zu 35 Proc. in Aether unlöslich. Der in Aether unlösliche Theil besteht aus dem Resitannoläther der Aleuritinsäure; letztere Säure: $C^{12}H^{25}O^2—CO.OH$, krystallisirt im farblosen, bei 101,5° C. schmelzenden Blättchen. Der in Aether lösliche Theil enthält als Hauptbestandtheil Fettsäuren, ferner in geringer Menge einen wachsartigen, mit Wasserdämpfen flüchtigen, nach Schellack riechenden Körper, einen Bitterstoff, sowie einen in rothen Nadeln krystallisirenden Farbstoff, das Erythrolaccin: $C^{15}H^{10}O^5 + H^2O$.

Als Schellack, *Lacca in tabulis,* bezeichnet man den von Farbstoff grösstentheils befreiten (durch Waschen mit verdünnter Lauge), geschmolzenen, colirten und durch Ausgiessen auf Pisangblätter zu dünnen Tafeln geformten Lack. Derselbe bildet hellgelb bis dunkelbraun gefärbte, harte, spröde, durchscheinende, blätterige Massen, welche beim Erhitzen einen angenehmen Geruch verbreiten. In heissem Weingeist ist er vollständig, in kaltem Weingeist zum grössten Theil ($^9/_{10}$) löslich. Aether entzieht dem Schellack wenig mehr als 5 Proc. Von der Lösung der Aetzalkalien, der Alkalicarbonate und des Borax wird er, namentlich in der Wärme, vollständig gelöst. Der Schellack besteht aus 90,5 Proc. amorphen Harzes, 0,5 Proc. Farbstoff, 4 Proc. Wachs und etwa 3 Proc. Pflanzenleim. In dem rohen Schellack finden sich geringe Mengen einer dem Sarkosin (s. S. 412) ähnlichen Säure (Sarkosinsäure?).

Durch längeres Kochen mit Natronlauge oder mit Sodalösung geht der

Schellack in eine zähe, dickflüssige, in Alkohol und in Aether leicht lösliche Masse „Flüssiger Schellack", über. Bei der Oxydation durch Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung liefert der Schellack viel Azelaïnsäure: $C^9H^{16}O^4$.

Der Schellack dient zur Herstellung von spirituösen Lacken, von Firnissen, von Politur, von Siegellack, sowie im gepulverten Zustande als Zusatz zu Feuerwerkskörpern. Das Raffiniren des Schellacks geschieht derartig, dass man 5 Thle. rohen Schellack allmälig in eine heisse Lösung von $1^1/_2$ Thln. Soda in 45 Thln. Wasser einträgt, die trübe, violettroth gefärbte Lösung noch einige Minuten kocht und dann bei Luftabschluss erkalten lässt. Nach dem Abnehmen der ausgeschiedenen dünnen Fettschicht wird die Lösung colirt, durch allmäligen Zusatz von verdünnter Schwefelsäure zerlegt und der ausgeschiedene Schellack mit Wasser gewaschen. Durch Eintragen in kochendes Wasser wird schliesslich der raffinirte Schellack erweicht und dann in Stangen geformt. Das Bleichen des Schellacks wird bewirkt durch Entfärbung seiner heissen, alkoholischen Lösung mittelst Thierkohle oder durch Einwirkung von Chlor oder von unterchlorigsaurem Natrium auf die Lösung desselben in Natronlauge.

Der Schellack wird um so höher geschätzt, je heller er gefärbt und je durchscheinender er ist. Zusätze von Colophonium und von ähnlichen Harzen lassen sich durch Behandlung des Harzpulvers mit Aether erkennen, welcher von reinem Schellack nur etwa 5 Proc. auszieht, Colophonium aber vollständig löst. In Harzgemischen oder Firnissen lässt sich ungebleichter Schellack leicht durch den darin enthaltenen Farbstoff nachweisen. Zu diesem Zweck extrahirt man das zu prüfende Gemisch mit erwärmter Salzsäure und versetzt den filtrirten Auszug mit Ammoniak im Ueberschuss. Der Coccusfarbstoff des Schellacks zeigt sich alsdann durch eine eintretende Violettfärbung an.

Jalapenharz.

Resina Jalapae.

Die Jalapenknollen (von *Ipomoea purga*) enthalten je nach ihrer Qualität 9 bis 18 Proc. Harz, welches durch Extraction mit Alkohol leicht daraus gewonnen werden kann. Auch die Samen von *Pharbitis triloba* und *Ph. Nil* (Convolvulaceae) enthalten (bis zu 8 Proc.) ein Harz, welches in seinen Eigenschaften mit dem Jalapenharz übereinstimmt (Flückiger).

Darstellung. 1 Thl. fein zerschnittener oder grob gepulverter Jalapenknollen werde in einem verschliessbaren Gefässe mit 4 Thln. Alkohol von 90 Proc. übergossen und 24 Stunden lang unter öfterem Umschütteln bei mässiger Wärme digerirt. Nach dem Erkalten werde colirt, der Rückstand ausgepresst und von Neuem mit 2 Thln. Alkohol von 90 Proc. extrahirt. Von den gemischten und filtrirten Auszügen werde hierauf der Alkohol abdestillirt, das zurückbleibende Harz so lange mit heissem Wasser gewaschen, als letzteres noch gefärbt wird, und schliesslich das Harz im Dampfbad unter Umrühren so weit ausgetrocknet, dass es nach dem Erkalten zerreiblich ist.

Die Jalapenknollen können vor dem Zerschneiden auch durch Einweichen in Wasser von Extractivstoffen etc. befreit werden.

Eigenschaften. Das Jalapenharz bildet eine graubraune, leicht zerreibliche, auf dem Bruch glänzende, an den Bruchrändern durchscheinende Masse, welche im wasserfreien Zustande gegen 150° C., im wasserhaltigen schon unter 100° C. schmilzt. Es besitzt einen schwachen, eigenthümlichen Geruch und einen widerlich-kratzenden Geschmack. Es löst sich leicht in

Weingeist, und zwar mit schwach saurer Reaction. Auch von Essigsäure, Kalilauge, Natronlauge und Barytwasser, langsamer von Salmiakgeist wird es leicht und vollständig gelöst. Die Lösungen des Jalapenharzes in Aetzalkalien können mit Säure übersättigt werden, ohne dass dadurch ein Niederschlag entsteht. In Terpentinöl, Petroleumäther, Chloroform, Aether und Schwefelkohlenstoff ist das Jalapenharz fast unlöslich. Das Jalapenharz besteht im Wesentlichen aus Convolvulin, dem kleine Mengen von Jalapin beigemengt sind. Die in der Literatur über diese Bestandtheile vorliegenden Angaben zeigen wenig Uebereinstimmung.

Convolvulin: $C^{31}H^{50}O^{16}$ [1]) (Rhodeoretin), wird aus dem in heissem Aether unlöslichen Theile des Jalapenharzes durch Lösen in Alkohol und Fällen dieser Lösung mit Aether dargestellt. Es bildet ein farbloses, durchsichtiges Harz oder zerrieben ein weisses, geruch- und geschmackloses Pulver, welches wasserfrei bei 150° C. schmilzt. Es ist leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser, Aether, Petroleumäther, Chloroform und Schwefelkohlenstoff. In seinem chemischen Verhalten charakterisirt sich das Convolvulin als ein Glycosid (s. dort). Concentrirte Schwefelsäure löst es mit schön rother Farbe. Starke Salpetersäure zersetzt es unter Bildung von Kohlensäureanhydrid, Isobuttersäure: $C^4H^8O^2$, Oxalsäure: $C^2H^2O^4$, und Sebacinsäure: $C^{10}H^{18}O^4$ (Ipomsäure). In ähnlicher Weise wirkt auch Kaliumpermanganat. Bei längerer Berührung mit $^1/_2$ Vol. rauchender Salzsäure oder beim Sättigen der alkoholischen Lösung mit Chlorwasserstoff zerfällt das Convolvulin nach Mayer in Traubenzucker und Convolvulinol: $C^{13}H^{24}O^3$:

$$C^{31}H^{50}O^{16} + 5\,H^2O = C^{13}H^{24}O^3 + 3\,C^6H^{12}O^6.$$

Das Convolvulinol: $C^{13}H^{24}O^3$, welches auch bei der Einwirkung von Fermenten oder von verdünnten Säuren auf Convolvulin gebildet wird, krystallisirt in weissen, gegen 40° C. schmelzenden Nadeln. Beim Kochen mit Barytwasser wird das Convolvulin gespalten in Traubenzucker, Methyl-Aethylessigsäure (s. S. 422) und in zwei nicht flüchtige Säuren, von denen die eine in Aether unlöslich ist: die amorphe, bei 150 bis 155° C. schmelzende Convolvulinsäure: $C^{45}H^{80}O^{28}$, die andere in Aether löslich ist: die firnissartige Purginsäure: $C^{25}H^{46}O^{12}$ (Hoehnel).

Beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure wird die Convolvulinsäure in Traubenzucker und in die bei 45,5° C. schmelzende Convolvulinolsäure: $C^{15}H^{30}O^3$, zerlegt. Letztere Säure ist vielleicht identisch mit dem Convolvulinol von Mayer (s. oben) und der bei 50,5° C. schmelzenden Oxypentadecylsäure: $C^{15}H^{30}O^3$, welche Taverne neben rechtsdrehender Methyl-Aethylessigsäure beim Kochen von Convolvulin mit verdünnter Schwefelsäure erhielt. Kaliumpermanganat und Salpetersäure oxydiren je die Convolvulinolsäure zu Methyl-Aethylessigsäure und die bei 109° C. schmelzende, vielleicht mit Sebacinsäure identische Ipomsäure. Die Purginsäure wird durch verdünnte Schwefelsäure in Traubenzucker, flüssige, mit Wasserdämpfen flüchtige Decylensäure: $C^9H^{17}—CO.OH$, und krystallinische, nicht flüchtige Oxylaurinsäure: $C^{11}H^{22}(OH).CO.OH$, gespalten (Hoehnel).

Das Jalapenharz findet wegen seiner purgirenden Wirkung arzneiliche Anwendung.

Prüfung. Die Reinheit des Jalapenharzes ergiebt sich zunächst durch das Aeussere (siehe oben), die vollständige Löslichkeit in Alkohol, sowie durch die langsame, aber vollständige Löslichkeit in der fünffachen Menge

[1]) Nach Spirgatis und Mayer; nach Taverne: $C^{32}H^{62}O^{16}$; nach Kromer: $C^{61}H^{108}O^{27}$; nach Hoehnel entspricht die Zusammensetzung des Convolvulins der Formel $C^{54}H^{96}O^{27}$.

Salmiakgeist. Auf Zusatz von Salzsäure im Ueberschuss werde letztere Lösung gar nicht oder doch nur sehr wenig getrübt: Colophonium, Guajak- und andere Harze —. Die Lösung des Jalapenharzes in Ammoniak wird beschleunigt, wenn man die Mischung in einer gut verschlossenen Flasche im Dampfbade erwärmt. Beim Erkalten sei die erzielte Lösung dünnflüssig, auch gelatinire sie beim Eindampfen nicht. Der Verdampfungsrückstand löse sich in der zwölffachen Menge Wasser von etwa 60° C. fast vollständig zu einer bräunlichen, sauer reagirenden Flüssigkeit, die nach dem Filtriren, auch durch Zusatz von Essigsäure, nur sehr wenig getrübt wird. An kochendes Wasser gebe das Jalapenharz keinen Farbstoff ab. Von Aether oder Chloroform werde nicht mehr als ein Zehntel des Jalapenharzes gelöst. Das Harz der Wurzel von *Ipomoea orizabensis*, dem sogenannten Jalapenstengel, welches im Wesentlichen aus Jalapin (siehe unten) besteht, unterscheidet sich von dem echten Jalapenharz dadurch, dass es in Aether und Chloroform leicht löslich ist. Schwefelkohlenstoff löse von dem echten Jalapenharz nichts auf.

Scammoniumharz, *Resina Scammoniae*, wird aus der Wurzel des in Kleinasien heimischen *Convolvulus Scammonia* in einer ähnlichen Weise gewonnen (etwa 5 Proc.) wie das Jalapenharz aus der Jalapenwurzel. Es bildet eine grünlichbraune, spröde Masse, welche in ätzenden Alkalien, in Alkohol, Aether und Chloroform löslich ist. Das Scammoniumharz besteht im Wesentlichen aus Jalapin: $C^{34}H^{56}O^{16}$ [1]) (Scammonin, Orizabin), einem dem Convolvulin sehr ähnlichen, auch in der falschen Jalape (*Ipomoea orizabensis*) enthaltenen Glycoside. Zur Reindarstellung desselben wird die Lösung des Scammoniumharzes in verdünntem Alkohol mit Thierkohle entfärbt, die Lösung nach der Filtration verdunstet und der Verdunstungsrückstand in Aether gelöst, nachdem er zuvor wiederholt mit kochendem Wasser durchknetet war. Beim Verdunsten des Aethers bleibt das Jalapin als eine schwach gelbliche, gepulvert: weisse Masse zurück, welche gegen 150° C. schmilzt. Das Jalapin ist das Anhydrid der vierbasischen Jalapinsäure: $C^{34}H^{60}O^{18}$, deren Baryumsalz beim Erwärmen mit Barytwasser entsteht (Poleck). Concentrirte Schwefelsäure löst das Jalapin schon in der Kälte; nach einiger Zeit nimmt die Lösung schön rothe Färbung an. Kochende Salpetersäure zersetzt es unter Bildung von Oxalsäure, Isobuttersäure und Sebacinsäure (s. S. 489). Kaliumpermanganat bildet Oxalsäure, Isobuttersäure und Oxyisobuttersäure. Durch Kochen mit verdünnten Säuren, sowie durch Emulsin wird das Jalapin in Traubenzucker und in die einbasische Jalapinolsäure: $C^{16}H^{30}O^3$ (Jalapinol, Orizabol) gespalten:

$$C^{34}H^{56}O^{16} + 5\,H^2O = 3\,C^6H^{12}O^6 + C^{16}H^{30}O^3.$$

Die Jalapinolsäure bildet weisse, blumenkohlartige, bei 62° C. schmelzende Krystalle.

Wird das Jalapin mit Barytwasser gekocht, so wird es gespalten in Traubenzucker, Methyl-Crotonsäure (s. S. 695), Methyl-Aethylessigsäure (s. S. 422) und zwei nicht flüchtige Säuren, von denen die eine in

[1]) Nach Spirgatis und Meyer, sowie nach Poleck. Nach Kromer kommt dem Jalapin die Formel $C^{88}H^{156}O^{42}$ zu. Durch Einwirkung von Basen soll es in die amorphe zweibasische Scammonsäure: $C^{22}H^{44}O^{13}$, durch Einwirkung von Mineralsäuren in Scammonol: $C^{16}H^{32}O^3$ (Jalapinolsäure), Valeriansäure und eine der Mannose nahestehende Zuckerart übergehen. Diese Jalapinolsäure schmilzt bei 67 bis 68° C. Jodwasserstoffsäure führt dieselbe in eine Säure $C^{16}H^{32}O^2$ vom Schmelzp. 65 bis 66° C., Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung in Methyl-Aethylessigsäure, Sebacinsäure und eine mit letzterer isomere Säure vom Schmelzp. 90° C. über.

Aether unlöslich ist: Jalapinolsäure (s. oben), die andere in Aether löslich ist: $C^{10}H^{20}O^6$ (Kromer).

Das Scammoniumharz dient zu arzneilichen Zwecken. Die gute Beschaffenheit desselben ergiebt sich durch die Löslichkeit in Aether und in Aetzalkalien. Aus letzterer Lösung werde durch Zusatz von Säuren im Ueberschuss kein Harz abgeschieden. Schwefelkohlenstoff löse nichts von dem Scammoniumharz auf.

Mit dem Jalapin zeigt das Harz der Wurzel von *Ipomoea Turpethum*, das Turpethin, in den Eigenschaften grosse Aehnlichkeit. Dasselbe ist jedoch in Aether unlöslich. Nach Spirgatis besitzt das Turpethin dieselbe Zusammensetzung wie das Jalapin. Nach N. Kromer kommt demselben die Formel $C^{76}H^{128}O^{36}$ zu. Durch verdünnte Mineralsäuren soll das Turpethin in krystallisirbares Turpethol: $C^{16}H^{30}O$ (Schmelzp. 85,7° C.), Isobuttersäure, Traubenzucker und eine dickflüssige Säure $C^{15}H^{28}O^5$ verwandelt werden.

Ueber das Ipomoeïn s. dort.

Podophyllin.

Podophyllinum, Resina Podophylli.

Als Podophyllin bezeichnet man das Harz der Wurzel von *Podophyllum peltatum*, einer in Nordamerika heimischen Berberidee. Dasselbe wird ähnlich wie das Jalapenharz durch Fällen eines concentrirten alkoholischen Auszuges der zerkleinerten Wurzel mit Wasser gewonnen (Ausbeute 2,5 bis 4 Proc.). Das Harz von *Podophyllum Emodi* ist nach Dunstan und Henry identisch mit dem von *P. peltatum*.

Das Podophyllin bildet ein gelbes Pulver oder eine lockere, leicht zerreibliche, amorphe Masse von gelblicher oder graubrauner Farbe. Bei 100° C. nimmt es allmälig eine dunklere Färbung an, ohne jedoch dabei zu schmelzen. In Wasser ist es nahezu unlöslich; schüttelt man es damit, so resultirt ein nahezu farbloses, neutral reagirendes, bitter schmeckendes Filtrat, welches durch Eisenchlorid braun, durch Bleiessig gelb gefärbt wird. In letzterem Falle scheiden sich aus der schwach opalisirenden Flüssigkeit nach einigen Stunden rothgelbe Flocken ab. In Alkohol und in erwärmter Kali- oder Natronlauge ist es leicht löslich; Aether, Schwefelkohlenstoff und Chloroform lösen es nur theilweise auf. In Ammoniak (1 : 100) löst sich das Podophyllin zu einer gelbbraunen Flüssigkeit, welche sich mit Wasser ohne Trübung verdünnen lässt. Neutralisirt man die ammoniakalische Lösung, so scheiden sich braune Flocken ab. Nach Podwyssotzky, Kürsten, Dunstan und Henry ist das Podophyllin ein Gemenge aus Podophyllotoxin, Pikropodophyllin, Podophylloquercetin, harzartiger Podophyllinsäure, harzartigem Podophylloresin und einem cholesterinartigen Körper.

Das Podophyllin findet wegen seiner abführenden Wirkungen an Stelle von Jalapen- und Scammoniumharz arzneiliche Anwendung.

Der Hauptbestandtheil und der Hauptträger der physiologischen Wirkung des Podophyllins ist das Podophyllotoxin: $C^{20}H^{15}O^6(O.CH^3)^3 + 2\,H^2O$ (nach Kürsten), $C^{15}H^{14}O^6 + 2\,H^2O$ (nach Dunstan und Henry). Dasselbe wird durch Auskochen des Chloroformextractes der Rhizoma Podophylli mit Benzol in farblosen, bei 117° (Dunstan und Henry), 94° (Kürsten) schmelzenden Nadeln erhalten, die sich leicht in Alkohol, Chloroform und siedendem Benzol, wenig in Wasser und in Aether lösen. Linksdrehend. Beim Erwärmen mit Aetzalkalien nimmt das Podophyllotoxin Wasser auf und geht in die Salze der unbeständigen Podophyllsäure: $C^{15}H^{16}O^7$ (Dunstan und Henry), über. Diese Säure verliert leicht wieder Wasser und geht hierdurch in das mit dem Podophyllotoxin

isomere Pikropodophyllin über. Letzteres bildet seidenartige, bei 227° C. schmelzende Krystalle, welche leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform und Eisessig, unlöslich in Wasser, Terpentinöl und Petroleumäther sind. Optisch inactiv. Beim Schmelzen mit Kalihydrat liefern Podophyllotoxin und Pikropodophyllin Orcin und Essigsäure, bei der Destillation mit Zinkstaub Dimethylnaphtalin: $C^{10}H^6(CH^3)^2$.

Das Podophylloquercetin krystallisirt in gelben, glänzenden, bei 275 bis 277° C. schmelzenden Nadeln, welche sich leicht in Alkohol, Aether und Aetzalkalien lösen, aber unlöslich in Wasser und Chloroform sind. Eisenchlorid färbt dasselbe dunkelgrün; Bleiacetat scheidet aus seinen Lösungen einen orangegelben Niederschlag ab. Nach Dunstan und Henry identisch mit Quercetin (s. dort).

Prüfung. Die gute Beschaffenheit des Podophyllins ergiebt sich durch das Aeussere (s. oben), sowie die vollständige Löslichkeit in Alkohol (1 : 10) und in Salmiakgeist (1 : 100). Nach dem Schütteln mit Wasser liefere es ein nahezu ungefärbtes Filtrat.

Thapsiaharz. *Thapsia garganica* ist eine in Algier wachsende grosse Umbellifere, welche besonders in der Wurzelrinde einen blasenziehenden Stoff enthält. Das Thapsiaharz wird durch Extrahiren der zerkleinerten Wurzel mit Alkohol von 80 bis 90 Proc. und Abdestilliren des Lösungsmittels als eine extractartige, unangenehm riechende Masse erhalten. Beim Erhitzen und Eindampfen der Thapsiaharzlösungen ist Vorsicht anzuwenden, da die Dämpfe schmerzhafte Entzündungen verursachen.

Nach Canzoneri enthält das Thapsiaharz einen in Blättchen krystallisirenden, bei 87° C. schmelzenden, blasenziehenden Körper; ferner findet sich darin Thapsiasäure (s. S. 490), Caprylsäure, Harz, ätherisches Oel, Fett, Phytosterin etc.

Nach K. Dieterich enthält wirksames Thapsiaharz 9 Proc. Wasser, 0,3 Proc. Asche, 22,5 Proc. petroleumätherlösliches Harz mit einer Verseifungszahl von 305 (s. S. 635) und 86,5 Proc. alkohollösliche Bestandtheile.

III. Gummi- oder Schleimharze.

Die Gummi- oder Schleimharze sind Gemenge von Harz, Pflanzenschleim, geringen Mengen fermentartiger Körper und ätherischem Oel. Dieselben werden gewonnen durch Eintrocknenlassen des freiwillig oder in Folge von Einschnitten aus verschiedenen Pflanzen ausfliessenden Milchsaftes. Mit Wasser zusammengerieben, liefern sie eine trübe, milchartige Flüssigkeit, indem das in denselben enthaltene Harz durch den damit gemischten Pflanzenschleim in emulsionsartiger feiner Vertheilung gehalten wird. In Alkohol lösen sie sich nur zum Theil auf; der Pflanzenschleim bleibt ungelöst.

Gereinigte Gummiharze. Zur Reinigung (Entfernung des Gummi) der Gummiharze, z. B. des Ammoniak-Gummiharzes, des Galbanums, der Asa foetida, werden 10 Thle. davon, in möglichst zerkleinertem Zustande, mit 2,5 Thln. Weingeist von 90 Proc. in einem geeigneten Kessel übergossen, durchgeknetet und 24 Stunden lang, gut bedeckt, bei Seite gestellt. Hierauf erwärmt man die Masse auf etwa 40° C., knetet sie durch, bis sie gleichmässig geworden ist, fügt weiter 2,5 Thle. Weingeist zu und reibt alsdann dieselbe mittelst eines Holzpistills oder Spatels durch ein Messingsieb von 1 bis 2 mm Maschenweite. Der auf dem Sieb verbleibende Rückstand wird nochmals mit 2,5 Thln. Weingeist eine halbe Stunde lang bei mässiger Wärme agitirt

und dann von Neuem durch das Sieb gerieben. Die durch das Sieb gegangenen, mit einander gemischten Massen werden durch Eindampfen zunächst bei 50° C., dann bei 80° C. von Weingeist befreit, bis sie beim Erkalten spröde Beschaffenheit zeigen, und schliesslich auf nassem Pergamentpapier in Stangen geformt.

Ammoniak-Gummiharz, *Ammoniacum*, ist der erhärtete Milchsaft der in Persien heimischen Umbellifere *Dorema* oder *Peucedanum Ammoniacum*. Es bildet lose oder mehr oder minder zusammengeklebte Körner oder grössere formlose Massen von bräunlicher, auf dem Bruch weisslicher Farbe. In der Kälte ist es brüchig, jedoch erweicht es schon in der warmen Hand und wird klebrig. Mit der dreifachen Menge Wasser zerrieben, bildet es eine weisse Emulsion. Es besitzt einen eigenartigen Geruch und einen bitteren, scharf aromatischen Geschmack. Das Ammoniak-Gummiharz ist schwefelfrei; es ist ein Gemenge aus etwa 0,5 Proc. ätherischen Oeles, 2 bis 5 Proc. Asche, 60 bis 70 Proc. Harz (in CS^2, Alkohol, Chloroform, Aether, Eisessig löslich), 25 bis 40 Proc. Pflanzenschleim und Gummi, sowie Wasser in wechselnden Quantitäten. Dasselbe enthält auch Spuren von freier Salicylsäure (Luz). Beim Kochen mit Salpetersäure liefert das Ammoniakgummi unter anderem Styphninsäure (s. S. 1008); beim Schmelzen mit Kalihydrat flüchtige Fettsäuren, Oxalsäure, Protocatechusäure und Resorcin (s. S. 1007). Bei der trockenen Destillation desselben wird kein Umbelliferon (s. S. 1106) gebildet; bei der Destillation mit Zinkstaub entstehen aromatische Kohlenwasserstoffe und phenolartige Körper. Eisenchlorid färbt den heiss bereiteten, wässerigen Auszug des Ammoniak-Gummis roth. Natriumhypochlorit-, Natriumhypobromit- und auch Eisenchloridlösung rufen in der alkoholischen Ammoniakharzlösung eine rothviolette, nicht sehr beständige Färbung hervor (Picards, Plugge).

Das Harz des Ammoniak-Gummiharzes ist ein Gemenge eines sauren, in Kalilauge leicht löslichen und eines indifferenten, in Kalilauge wenig löslichen Körpers. Das saure Harz liefert bei der Verseifung mit Kalilauge Buttersäure, Baldriansäure, Salicylsäure und Ammoresinotannol: $C^{18}H^{29}O^2.OH$ (H. Luz).

Das Gummi des Ammoniak-Gummiharzes löst sich bis auf etwa 14 Proc. in Wasser auf; der wasserlösliche Theil zeigt Aehnlichkeit mit dem Gummi arabicum, der in Wasser unlösliche Theil löst sich auf Zusatz von etwas Natronlauge.

Prüfung. Mit der dreifachen Menge Salzsäure von 25 Proc. auf 60° C. erwärmt, färbe es die Säure nicht: Galbanum —. Kocht man ferner 5 g zerriebenen Ammoniak-Gummiharzes mit 15 g Salzsäure von 1,19 specif. Gewicht eine viertel Stunde lang, filtrirt alsdann durch ein doppeltes, angefeuchtetes Filter und übersättigt schliesslich das klare Filtrat mit Ammoniak, so trete keine blaue Fluorescenz auf (K. Dieterich). Galbanum würde vermöge seines Gehaltes an Umbelliferon letztere zeigen. Die sonstige Reinheit des Ammoniak-Gummiharzes ergiebt sich durch das Aeussere, die Menge der in Alkohol unlöslichen Bestandtheile (nicht über 40 Proc.), die Grösse des Wassergehaltes (nicht über 5 Proc.) und den Aschengehalt (nicht über 5 Proc.).

Das Ammoniak-Gummiharz dient zu arzneilichen Zwecken.

Das afrikanische Ammoniakharz, von *Ferula tingitana* stammend, enthält 50 bis 67 Proc. Harz. Bei der trockenen Destillation liefert es Umbelliferon, beim Schmelzen mit Kalihydrat Resorcin und eine Säure: $C^{10}H^{10}O^6$, deren wässerige Lösung durch Eisenchlorid violett gefärbt wird (G. Goldschmiedt).

Stinkasant, Teufelsdreck, *Asa foetida*, wird aus der Wurzel der in Persien heimischen Umbelliferen *Scorodosma foetidum* s. *Ferula* (*Peucedanum*) *Scorodosma* und *Peucedanum Narthex*, vielleicht auch von anderen Ferulaarten gewonnen. Derselbe bildet lose oder verklebte Körner oder formlose Massen von röthlicher, brauner oder violetter Farbe. Auf dem frischen Bruch erscheint er weisslich; an der Luft wird er bald rosenroth und schliesslich braun gefärbt. Der Stinkasant besitzt einen widrig knoblauchartigen Geruch und Geschmack. Die quantitative Zusammensetzung des Stinkasants ist je nach dem Alter desselben eine sehr wechselnde. Im Durchschnitt enthält er 4 bis 8 Proc. schwefelhaltigen ätherischen Oeles (s. S. 1242), 50 bis 70 Proc. in Aether löslichen Harzes, 25 bis 40 Proc. Pflanzenschleim und Gummi, geringe Mengen Vanillin (E. Schmidt), sowie wechselnde Quantitäten von Wasser und von anorganischen Bestandtheilen. Das Harz der *Asa foetida* besteht nach Polasek in seinem, in Aether löslichen Theile im Wesentlichen aus dem amorphen Ferulasäureäther des Asaresitannols. Ausserdem enthält das Asa-foetida-Harz noch kleine Mengen von freiem Asaresitannol: $C^{24}H^{33}O^4.OH$, einem braunen, amorphen Pulver, und von freier Ferulasäure (s. S. 1105). Mit Aetzkali geschmolzen liefert der Stinkasant flüchtige Fettsäuren, Protocatechusäure (s. S. 1023) und Resorcin (s. S. 1007). Bei der trockenen Destillation wird eine geringe Menge Umbelliferon (siehe S. 1106), sowie Oel von grüner, blauer und violetter Farbe gebildet.

Der Stinkasant dient zu arzneilichen Zwecken, bisweilen auch als Gewürz. Die gute Beschaffenheit desselben ergiebt sich durch das Aeussere, sowie den Aschengehalt, welcher 10 Proc. nicht übersteigen darf. In siedendem Alkohol löse sich mehr als die Hälfte.

Sagapen, *Sagapenum*, ist das harzige Secret einer persischen Ferulaart. Das Sagapen bildet ein dunkelbraunes, mit zahlreichen weissgelben Mandeln durchsetztes Harz, welches in dem Geruch an Asa foetida und an Galbanum erinnert. Salzsäure von 25 Proc. nimmt allmälig eine rothviolette Farbe an, wenn sie mit Sagapen einige Zeit in Berührung bleibt oder damit gelinde erwärmt wird. Auch gegen ammoniakhaltiges Wasser verhält es sich ähnlich wie das Galbanum (s. dort). Das Sagapen enthält 6 Proc. eines schwefelhaltigen ätherischen Oeles, dessen höher siedende Antheile intensiv blau gefärbt sind; etwa 57 Proc. eines ätherlöslichen Harzes; etwa 23 Proc. Gummi; geringe Mengen von Umbelliferon (s. S. 1106) und etwa 14 Proc. Wasser und sonstige Beimengungen. Das ätherlösliche Sagapenharz lässt sich durch Verseifung zerlegen in etwa 16 Proc. Umbelliferon und 40 Proc. amorphen Sagaresitannols: $C^{24}H^{27}O^4.OH$. Letzteres liefert bei der Oxydation mit Salpetersäure Oxypikrinsäure (s. S. 1008) (M. Hohenadel).

Mutterharz, Galbanumharz, *Galbanum*, ist das Gummiharz nordpersischer Ferulaarten, wahrscheinlich von *Ferula* (*Peucedanum*) *galbanifera* und *F. rubricaulis*. Das Galbanum bildet gelbliche oder bräunliche, oft auch etwas grünlich gefärbte, lose oder zusammenklebende, leicht erweichende Körner oder ziemlich gleichartige, braune Massen. Der Bruch der Galbanumkörner ist ein schmutzig weisser, der Geruch ein eigenthümlich balsamischer, der Geschmack ein aromatisch bitterer. Das Galbanumharz besteht aus acht und mehr Procent eines rechtsdrehenden ätherischen Oeles von 0,910 bis 0,930 specif. Gewicht, welches viel Cadinen: $C^{15}H^{24}$, neben wenig, zwischen 160 und 170° C. siedendem Terpen: $C^{10}H^{16}$, enthält (Wallach, Brühl); 0,25 Proc. Umbelliferon (s. S. 1106); 60 bis 70 Proc. amorphen Harzes; 20 bis 24 Proc. Pflanzenschleim und Gummi, sowie wechselnden Mengen von Wasser und Unreinigkeiten. Aus dem Galbanumharz lassen sich durch Verseifung, namentlich durch anhaltendes Kochen mit mässig verdünnter Schwefel-

säure (3 : 5) etwa 20 Proc. Umbelliferon und etwa 50 Proc. amorphen Galbaresinotannols: $C^{18}H^{29}O^2.OH$, gewinnen (A. Conrady). Beim Kochen mit Salpetersäure liefert das Galbanum unter anderem Camphersäure (s. S. 1245), Camphoronsäure (s. S. 1246), Oxypikrinsäure (s. S. 1008) und Oxalsäure. Mit Kalihydrat geschmolzen, erzeugt es Resorcin, Oxalsäure und riechende Fettsäuren. Salzsäure vom specif. Gewicht 1,12 nimmt allmälig schön rothe Farbe an, wenn sie längere Zeit in der Kälte oder bei mässiger Wärme mit Galbanum in Berührung bleibt. Uebergiesst man das Galbanum mit der dreifachen Menge Wasser und fügt einen Tropfen Salmiakgeist zu, so zeigt das Wasser, in Folge Aufnahme von etwas Umbelliferon, eine bläuliche Fluorescenz (vergl. auch S. 1283). Bei der trockenen Destillation liefert das Galbanum etwa 1 Proc. Umbelliferon (s. S. 1106); gleichzeitig geht ein intensiv blau gefärbtes, bei 289° C. siedendes Oel über, welches mit dem blaugefärbten Antheil des Chamillenöles identisch zu sein scheint (s. S. 1228).

Das Galbanumharz findet arzneiliche Anwendung. Der Aschengehalt übersteige 10 Proc. nicht, der in heissem Alkohol unlösliche Theil betrage höchstens 50 Proc.

Weihrauch, *Olibanum,* wird in Arabien und Ostafrika aus dem Stamm von *Boswellia Carteri* (aus der Familie der Burseraceen) durch Einschneiden der Rinde und Erhärtenlassen des ausfliessenden Milchsaftes gewonnen. Derselbe bildet gelblichweisse oder röthliche, kugelige oder stalaktitenförmige, aussen bestaubte, zum Theil durchscheinende Körner mit wachsartigem Bruch. Zwischen den Zähnen wird er knetbar. Sein Geruch ist ein eigenthümlich balsamischer, besonders beim Verbrennen, sein Geschmack ein aromatisch bitterer. Der Weihrauch enthält bis 7 Proc. eines linksdrehenden, aus —Pinen, Dipenten, Phellandren und Cadinen bestehenden ätherischen Oeles von 0,86 bis 0,89 specif. Gewicht bei 15° C. (Wallach, Schimmel u. Comp.). Ausserdem finden sich nach Halbey in dem Weihrauch noch 33 Proc. amorpher Boswellinsäure: $C^{32}H^{52}O^4$, bei 150° C. schmelzend; 33 Proc. amorphen Olibanoresens: $(C^{14}H^{22}O)^n$; 20 Proc. Gummi (Arabin); 6 bis 8 Proc. Bassorin, etwa 3 Proc. anorganische Stoffe und geringe Mengen eines in Wasser löslichen Bitterstoffes. Beim Schmelzen mit Aetzkali liefert der Weihrauch keine Verbindungen der aromatischen Gruppe. Bei der trocknen Destillation entstehen reichliche Mengen von Pinen: $C^{10}H^{16}$.

Der Weihrauch dient besonders zum Räuchern.

Myrrhe, Herabol-Myrrhe, *Myrrha,* ist in besonderen Zellen des Rindenparenchyms von *Commiphora abessynica* und *C. Schimperi*, einer in Arabien heimischen Burseracee, enthalten. Sie fliesst als gelber Saft freiwillig aus und erhärtet allmälig am Stamm. Die Myrrhe bildet gelbliche, röthliche oder braune, rundliche oder unregelmässige Stücke mit fettglänzender, bisweilen weissgefleckter Bruchfläche. Sie liefert ein gelbes Pulver und, mit Wasser angerieben, eine gelbe Emulsion. Ihr Geruch ist ein eigenthümlich balsamischer, ihr Geschmack ein bitterlich kratzender. Beim Kauen klebt sie an den Zähnen. Die Myrrhe enthält 2 bis 6 Proc. eines sauerstoffhaltigen, leicht verharzenden, linksdrehenden, der Hauptmenge nach bei 250 bis 270° C. siedenden ätherischen Oeles von 0,990 bis 1,010 specif. Gewicht, dessen Hauptfraction der Formel $C^{10}H^{14}O$ entspricht; etwa 30 Proc. eines in Alkohol, Chloroform und Eisessig vollständig, in Aether und Schwefelkohlenstoff nur theilweise löslichen Harzes, welches nach O. Köhler zum grössten Theil aus einem amorphen, indifferenten Weichharz: $C^{26}H^{34}O^5$, und zum kleineren Theil aus zwei amorphen, zweibasischen Harzsäuren: $C^{13}H^{16}O^3$ und $C^{26}H^{32}O^9$, besteht; 57 bis 59 Proc. eines wasserlöslichen Gummis: $C^6H^{10}O^5$; geringe Mengen eines in Wasser löslichen Bitterstoffes, sowie einige Procent Wasser,

anorganische Bestandtheile und Unreinigkeiten. Die alkoholische Lösung der Myrrhe nimmt auf Zusatz von Salpetersäure eine rothe bis violette Farbe an; die gleiche Farbenreaction tritt ein, wenn man zu dem ätherischen Auszug der Myrrhe etwas Bromdampf eintreten lässt. Beim Schmelzen mit Kalihydrat liefert das Myrrhenharz unter anderem Brenzcatechin (s. S. 1004) und Protocatechusäure (s. S. 1083).

Die Myrrhe dient zur Herstellung von Mund- und Gurgelwässern. Der Aschengehalt derselben übersteige 6 Proc. nicht; der in Alkohol lösliche Theil betrage wenigstens 30 Proc.

Mit der Myrrhe zeigt das Bdellium, welches ebenfalls von Balsamodendronarten abstammt, eine gewisse Aehnlichkeit. Es besitzt jedoch eine dunklere Farbe, mehr bitteren Geschmack und zeigt obige Farbenreaction nicht.

Bisabol-Myrrhe ist ein der Herabol-Myrrhe verwandtes, aus den Somaliländern stammendes Harz. Nach W. Tucholka enthält es 7,8 Proc. eines linksdrehenden, zwischen 220 und 270° C. siedenden ätherischen Oeles von 0,884 specif. Gewicht, 21,5 Proc. Rohharz, 22,1 Proc. eines wasserlöslichen Gummis, 29,8 Proc. eines in Natronlauge löslichen Gummis, sowie geringe Mengen eines Bitterstoffes. Die Bisabol-Myrrhe liefert mit Salpetersäure und mit Bromdampf nicht die Reactionen der Herabol-Myrrhe (s. oben). Werden sechs Tropfen eines Petroleumätherauszuges der Bisabol-Myrrhe (1 : 15) mit 3 ccm Eisessig gemischt und mit 3 ccm concentrirter Schwefelsäure unterschichtet, so tritt an der Berührungszone sofort eine rosarothe Zone auf; nach kurzer Zeit ist die ganze Eisessigschicht rosa gefärbt. Herabol-Myrrhe zeigt unter diesen Bedingungen nur eine ganz schwache Rosafärbung (Tucholka).

Opopanax, Burseraceen-Opopanax, das Gummiharz von *Balsamodendron Kafal*, einer Burseracee, bildet braungelbe, unregelmässig geformte Stücke oder Thränen, in welche stellenweise hellere Gummikörner eingestreut sind. Dasselbe besitzt einen eigenartig angenehmen Geruch und einen scharf brennenden, etwas bitteren Geschmack. Der Opopanax enthält 6 bis 8 Proc. eines ätherischen Oeles von 0,86 bis 0,91 specif. Gewicht, zwischen 200 und 300° C. siedend; etwa 20 Proc. Harz; etwa 70 Proc. Gummi, Pflanzenreste etc.; 2 bis 4 Proc. Wasser und geringe Mengen eines Bitterstoffes. Das Opopanaxharz lässt sich durch successive Behandlung mit Aether, Ammoniak und Alkohol in drei amorphe Harze: α-Panax-Resen: $C^{32}H^{54}O^4$, β-Panax-Resen: $C^{32}H^{52}O^5$, und Pana-Resinotannol: $C^{34}H^{50}O^8$, zerlegen. Bei der trockenen Destillation liefert der Opopanax kein Umbelliferon. Gespannte Wasserdämpfe erzeugen aus dem auf 100° C. erhitzten Opopanax Chironol: $C^{28}H^{47}.OH$. Letzteres bildet farblose, geruchlose, sublimirbare, bei 176° C. schmelzende Nadeln, die unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht löslich in Aether, Chloroform und Petroleumäther sind. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit gelbrother Farbe und grüner Fluorescenz (A. Baur).

Umbelliferen-Opopanax von *Opopanax Chironium*, bildet braungelbe Stücke, im Geruch an Levisticum erinnernd. Es enthält 8,3 Proc. ätherisches Oel, 52 Proc. Ferulasäureäther des Oporesitannols (in Aether löslich), 1,9 Proc. Oporesinotannol: $C^{12}H^{14}O^3$, 0,2 Proc. Ferulasäure (siehe S. 1105), 33,8 Proc. Gummi, Spuren von Vanillin etc. (A. Knitl).

Euphorbiumharz, *Euphorbium*, ist der erhärtete Milchsaft von *Euphorbia resinifera*, einer in Marokko heimischen Euphorbiacee. Es bildet unregelmässige, meist mit zwei bis drei Löchern versehene, leicht zerreibliche, gelbliche, undurchsichtige, geruchlose Massen, welche mit den zweistacheligen

Blattpolstern, Blüthenhüllen, Früchten etc. vermischt sind. Das Euphorbium ist giftig; sein Staub übt gefährlich reizende Wirkungen aus und bewirkt heftiges Niesen. Mit Wasser liefert es keine Emulsion. Die Zusammensetzung des Euphorbiums ist eine wechselnde. Sorgfältig ausgelesene Stücke enthalten nach Flückiger etwa 38 Proc. amorphen, in kaltem Alkohol leicht löslichen Harzes, des Trägers des scharfen Geschmackes, etwa 22 Proc. Euphorbon: $C^{15}H^{24}O$, 18 Proc. Gummi, 12 Proc. Aepfelsäure und äpfelsaure Salze, etwas kautschukartige Substanz und etwa 10 Proc. anorganische Stoffe. Aetherisches Oel ist in dem Euphorbium nicht enthalten. Nach G. Henke enthält das reine Euphorbium, nach Abrechnung der mechanischen Verunreinigungen (etwa 50 Proc.), 34,6 Proc. Euphorbon, 26,95 Proc. ätherlösliches Harz, 14,25 Proc. ätherunlösliches Harz, 1,1 Proc. Kautschuk, 1,5 Proc. Aepfelsäure, 8,1 Proc. durch Alkohol fällbares Gummi und Salz, 12,3 Proc. durch Alkohol nicht fällbares Gummi und Salz, und 1,2 Proc. in Ammoniak lösliche Salze und organische Substanzen. Das Euphorbon: $C^{15}H^{24}O$, nach Hesse und Orlow (nach Henke $C^{20}H^{36}O$), ist der in Wasser und in kaltem Alkohol unlösliche Theil des Euphorbiums, welcher letzterem am besten durch Petroleumäther entzogen wird. Es krystallisirt in farblosen, geschmacklosen, nach Hesse bei 116 bis 119° C. (nach Henke 67 bis 68° C.) schmelzenden Nadeln. Bei der trockenen Destillation liefert das Euphorbium kein Umbelliferon; auch scheinen schmelzende Aetzalkalien ohne Einwirkung darauf zu sein.

Das Euphorbium findet besonders in der Veterinärpraxis Verwendung. Es enthalte höchstens 10 Proc. Asche und mindestens 50 Proc. in Alkohol lösliche Bestandtheile.

Gummigutt, Gutti, *Gummi-Gutti*, *Gummi Cambogia*, wird aus *Garcinia Morella*, einem in Cambogia, Siam und Cochinchina heimischen Baum, durch Verwunden des Stammes und Auffangen des ausfliessenden gelben Saftes in Bambusröhren gewonnen. Es bildet 2 bis 6 cm dicke, walzenförmige oder formlose, spröde Stücke von grünlichgelber Farbe und flachmuscheligem, wachsglänzendem, braungelbem Bruch. Mit 2 Thln. Wasser verrieben, liefert es eine schön gelbe, brennend schmeckende Emulsion, welche sich auf Zusatz von 1 Thl. Salmiakgeist oder Kalilauge in eine klare rothbraune Flüssigkeit verwandelt. In letzterer Lösung rufen Baryum-, Blei-, Kupfer-, Silber- und Zinnoxydulsalze Fällungen hervor. Das Gummigutt enthält 60 bis 80 Proc. eines in Aether mit schön gelber Farbe löslichen sauren Harzes, Cambogiasäure, Gummiguttgelb, 15 bis 25 Proc. Gummi und wechselnde Mengen Wasser und anorganischer Stoffe (Büchner, Christison). Die alkoholische Lösung der Cambogiasäure wird durch Eisenchlorid schwarzgrün gefärbt. Mit Kalihydrat geschmolzen, liefert die Cambogiasäure Phloroglucin (s. S. 1019), Brenzweinsäure (s. S. 487), Isouvitinsäure (s. S. 1059), Essigsäure und andere Fettsäuren (Hlasiwetz, Barth). Bei fünf- bis sechsstündigem Erhitzen mit concentrirter Natronlauge auf 160 bis 180° C. soll das Gummiguttsalz nach Tassinari Limonen: $C^{10}H^{16}$, Citral: $C^{10}H^{16}O$, Isouvitinsäure und andere Körper liefern.

Das Gummigutt dient als gelbe Wasserfarbe, seltener als Purgirmittel.

IV. Fossile Harze.

Als fossile Harze oder Erdharze bezeichnet man eine Anzahl harzartiger, im Erdboden vorkommender Stoffe, welche zum Theil als Harze vorweltlicher Pflanzen, zum Theil als Verharzungsproducte des Erdöles zu betrachten sind.

Bernstein.

Syn.: Agtstein, gelbe Ambra, Succinit, *Succinum.*

Der Bernstein ist das Harz vorweltlicher Coniferen, besonders von *Pityoxylon succinifcrum* s. *Pinites succinifera.* Derselbe bildete ursprünglich vermuthlich ein dem Fichtenharz ähnliches Harz, welches vermöge seiner weichen Beschaffenheit die in dem Bernstein häufig vorkommenden Insecten, Pflanzen und Pflanzentheile einschloss und erst im Laufe der Jahrhunderte durch die Berührung mit dem Wasser seine gegenwärtige Form und Eigenschaften annahm. Dieses fossile Harz findet sich in grösseren oder kleineren, rundlichen oder stumpfeckigen Stücken mit rauher Oberfläche besonders an den Küsten der Ostsee (namentlich an der preussischen Küste von Danzig bis Memel), seltener an der Küste Englands, Siciliens, Syriens und Afrikas, sowie in einigen Braunkohlenlagern. Die Gewinnung des Bernsteins geschieht durch Gräberei in den Strandbergen, durch Schöpfen und Fischen am Strande, durch Baggern und durch Tauchen im Meer, sowie auf rein bergmännische Weise. Die Farbe des Bernsteins ist weisslichgelb, gelb, grünlich, röthlich bis braun. Zum Theil ist er vollkommen durchsichtig, zum Theil nur durchscheinend. Sein Bruch ist muschelig, opalartig bis glasglänzend. Sein specifisches Gewicht schwankt zwischen 1,05 und 1,10; seine Härte stimmt mit der des Steinsalzes und Gypses überein. Mit Wollenzeug gerieben, wird er negativ elektrisch. Sein Werth schwankt je nach der Grösse, der Farbe, der Reinheit und Durchsichtigkeit der Stücke. Die besseren Stücke dienen zur Herstellung von Perlen, sowie von Schmuck- und Luxusgegenständen; die wegen ihrer Kleinheit oder Unreinigkeit zur künstlerischen Verarbeitung ungeeigneten Stücke, sowie die Abfälle finden zu pharmaceutischen Zwecken, zum Räuchern und zur Darstellung von Bernsteinsäure und Bernsteincolophonium (s. S. 478) Verwendung.

In Wasser ist der Bernstein unlöslich; auch Alkohol, Aether, Chloroform und Terpentinöl lösen in der Wärme nur ein Fünftel bis ein Viertel davon auf. Von Dichlorhydrin und Epichlorhydrin wird der Bernstein gelöst. Der Bernstein enthält etwa 70 Proc. eines in Alkohol und Aether unlöslichen Harzes: Bernsteinbitumen oder Succinin, ferner wechselnde Mengen eines in Alkohol und Aether leicht löslichen und eines darin schwer löslichen Harzes, sowie geringe Mengen freier Bernsteinsäure und flüchtigen Oeles[1]). Die Menge der Aschenbestandtheile beträgt nur etwa $^1/_5$ Proc. Die

[1]) Nach O. Helm enthält der preussische Bernstein 17 bis 22 Proc. eines in Alkohol löslichen, bei 105° C. schmelzenden Harzes; 5 bis 6 Proc. eines in Alkohol unlöslichen, aber in Aether löslichen, bei 145° C. schmelzenden Harzes; 7 bis 9 Proc. in Alkohol und Aether unlöslichen, jedoch in alkoholischer Kalilauge löslichen, bei 175° C. schmelzenden Harzes; 44 bis 60 Proc. Bernsteinbitumen, welches in allen Lösungsmitteln unlöslich ist, und 3,2 bis 8,2 Bernsteinsäure.

Nach E. Aweng enthält der Bernstein 30 Proc. alkohollösliche Bestandtheile, nämlich 2 Proc. Borneoläther der Succinoabietinsäure und 28 Proc. freier Succinoabietinsäure: $C^{80}H^{120}O^5$, welche durch trockenes Chlorwasserstoffgas aus dieser alkoholischen Lösung als schwach gelbliches, bei 148° C. schmelzendes, krystallinisches Pulver erhalten wird. Die Succinoabietinsäure ist zweibasisch. Durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge wird dieselbe zerlegt in einen zweiatomigen Alkohol, das in Alkohol leicht lösliche, krystallinische, bei 124° C. schmelzende Succinoabietol: $C^{40}H^{60}O^2$, und die amorphe, einbasische Succinosylvinsäure: $C^{24}H^{36}O^2$. Das in Alkohol unlösliche Succinin (70 Proc.) ist ein Bernsteinsäureäther des Succinoresinols. Durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge lassen sich daraus 7,8 Proc. Bernsteinsäure und ein amorpher, nur in Aether-Alkohol (2 : 1) löslicher Harzalkohol, das Succinorcsinol: $(C^{12}H^{20}O)^n$, isoliren.

Zusammensetzung des weissen Bernsteins entspricht annähernd der Formel $C^{10}H^{16}O$. Beim Kochen mit Salpetersäure wird der Bernstein zersetzt; es bildet sich eine kleine Menge eines mit dem Laurineencampher in der Zusammensetzung und in den Eigenschaften übereinstimmenden Camphers; beim Eindampfen der hierbei resultirenden Lösung werden 8 bis 8,5 Proc. Bernsteinsäure erhalten. Die gleiche Menge Bernsteinsäure wird dem Bernsteinpulver auch durch längeres Erwärmen mit concentrirter Kalilauge entzogen. Beim Erhitzen entwickelt der Bernstein einen eigenthümlich gewürzhaften Geruch; er erweicht zunächst, bläht sich auf und schmilzt unter Zersetzung bei 280 bis 290° C. Bei der trockenen Destillation des Bernsteins bilden sich Wasser, Bernsteinsäure, Bernsteinöl (s. S. 478), eine geringe Menge flüchtiger Fettsäuren und Bernsteincampher: $C^{10}H^{18}O$ (s. S. 1250), während etwa 70 Proc. geschmolzenen Bernsteins oder Bernsteincolophoniums in Gestalt eines schwarzen, glänzenden, in Terpentinöl und Leinöl löslichen Harzes als Rückstand verbleiben. In Folge eines geringen Schwefelgehaltes (0,2 bis 0,5 Proc.) entwickelt der Bernstein bei der trockenen Destillation etwas Schwefelwasserstoff.

Prüfung. Der Bernstein kann unter Umständen mit dem Copal, der ihm bisweilen täuschend ähnlich sieht, verwechselt werden. Er unterscheidet sich von letzterem Harz durch das Auftreten des eigenthümlichen Bernsteingeruches beim stärkeren Reiben, sowie durch die Entwickelung der gewürzhaft riechenden Dämpfe beim Erhitzen oder Anzünden. Wird der Bernstein in einem Reagensglas stark erhitzt, so lässt sich meist in dem Dampf durch Bleipapier die Gegenwart von Schwefelwasserstoff nachweisen. Der Schmelzpunkt der meisten Copalsorten, ebenso der meisten anderen Harze, liegt wesentlich niedriger als der des Bernsteins. Das sicherste Erkennungszeichen des Bernsteins ist der Nachweis der in demselben enthaltenen Bernsteinsäure, da letztere in anderen Hartharzen überhaupt nicht vorkommt. Zu diesem Zweck unterwerfe man den zu prüfenden Bernstein der trockenen Destillation und scheide aus dem Destillat die Bernsteinsäure ab, wie S. 478 erörtert, oder man digerire den fein gepulverten Bernstein mit Natronlauge, übersättige den filtrirten Auszug mit Salzsäure, verdampfe die geklärte Flüssigkeit zur Trockne und extrahire den Verdampfungsrückstand mit Alkohol. Ueber die Erkennung der nach dem Verdunsten des Alkohols zurückbleibenden Bernsteinsäure s. S. 480, vergleiche auch unten.

Die durch Zusammenpressen kleiner Bernsteinstücke hergestellten Bernsteinimitationen (Pressbernstein, Ambroid) unterscheiden sich von den naturellen grossen Stücken dadurch, dass sie bei der Betrachtung gegen das Licht keine vollständig gleichförmige Beschaffenheit, sowie im polarisirten Lichte lebhafte Interferenzfarben zeigen.

Um Bernstein im Bernsteinlack, einer Auflösung von Bernstein oder Bernsteincolophonium in Firniss und Terpentin, nachzuweisen und denselben hierdurch zu identificiren, übergiesst man 20 ccm davon in einer 300 ccm fassenden Kochflasche mit 50 ccm Salpetersäure von 1,2 specif. Gewicht und erwärmt gelinde. Die bald eintretende heftige Reaction ist durch Abkühlen zu mässigen, dann aber das Erwärmen und Wiederabkühlen fortzusetzen, bis sich die Harze des Lackes als zähe, fadenziehende Masse abgeschieden haben. Hierauf wird die Salpetersäure, welche jetzt die Bernsteinsäure des Lackes enthält, abgegossen, die Harze mit Wasser abgespült, die Mischung filtrirt und unter öfterem Wasserzusatz verdampft. Der verbleibende Syrup wird dann in 10 ccm Wasser gelöst, die Lösung mit der 10fachen Menge Aether ausgeschüttelt, der ätherische Auszug verdunstet und der Rückstand über Schwefelsäure gestellt. Die nach 12 bis 24 Stunden ausgeschiedenen Krystalle werden gepresst, nöthigenfalls aus Wasser umkrystallisirt und schliesslich

durch ihren Schmelzpunkt und ihre sonstigen Eigenschaften mit Bernsteinsäure identificirt. Ein Bernsteinlack, der nur aus Bernsteincolophonium bereitet ist, wird nur sehr geringe Mengen, unter Umständen gar keine Bernsteinsäure liefern (W. Sonne).

Dem Bernstein verwandt ist der Gedanit, der jedoch keine Bernsteinsäure enthält. Die als Glessit, Kranzit, Stantienit, Beckerit, Allingit bezeichneten, bernsteinsäurefreien, fossilen Harze, welche schon äusserlich von dem Bernstein verschieden sind, stammen von anderen Pflanzen ab, als letzterer.

Asphalt. Als Asphalt, Erdpech, Judenpech, Bergtheer bezeichnet man ein Erdharz, welches vermuthlich durch Verharzung von Erdöl entstanden ist. Der Asphalt kommt nur selten im reinen Zustande vor, häufiger findet er sich als ein Gemengtheil verschiedenartiger Gesteine. Als Fundstätten des eigentlichen Asphalts sind bekannt das Todte Meer, der Asphaltsee auf Trinidad, ein Ort in der Nähe von Havanna und Coxitambo in Peru. In Europa kommt der eigentliche Asphalt kaum vor, wohl aber finden sich an vielen Orten Harze, welche zu demselben in naher Beziehung stehen — Bergtheer —. Derartige, dem Asphalt ähnliche Harze, bezüglich harzführende Gesteine (Asphaltsteine) kommen z. B. vor in Pechelbronn und Lobsann im Elsass, bei Parc und Seyssel an der Rhone, im Traversthale im Canton Neuenburg und an verschiedenen Orten Braunschweigs, Hannovers und Holsteins. Aus den asphaltführenden Gesteinen wird der Asphalt durch Auskochen mit Wasser und Abschöpfen der an die Oberfläche emporsteigenden harzigen oder öligen Massen gewonnen. Der am Todten Meer etc. vorkommende Asphalt wird seiner Reinheit wegen ohne Weiteres als solcher in den Handel gebracht. Der Trinidadasphalt (Trinidaderde) enthält nur etwa 45 Proc. Bitumen, 25 Proc. Wasser und 30 Proc. erdige (mineralische) Bestandtheile.

Der reine Asphalt bildet formlose, braunschwarze bis pechschwarze, dichte, spröde, fast geruch- und geschmacklose Massen mit muscheligem, fettglänzendem Bruch. In Wasser ist derselbe unlöslich, auch Alkohol, Aether und Aetzlauge vermögen ihn nur theilweise zu lösen. In Petroleumbenzin und in Terpentinöl ist er vollständig löslich. Schon bei gelinder Wärme wird der Asphalt zähe, gegen 100° C. erweicht er und liefert alsdann bei weiterem vorsichtigem Erhitzen Wasser und etwas flüchtiges Oel — Petrolen — als Destillationsproducte. Bei stärkerer Erhitzung tritt eine Zersetzung der nicht flüchtigen Bestandtheile, des sogenannten Asphaltens, ein, indem unter Zurücklassung einer porösen Kohle ein theerartig riechendes, im Wesentlichen aus Terpenen bestehendes Oel — *Oleum Asphalti* — überdestillirt. Angezündet, verbrennt der Asphalt mit leuchtender Flamme unter Entwickelung eines bituminösen Geruches. Die Zusammensetzung des Asphalts der verschiedenen Fundorte ist eine sehr verschiedene; während einzelne Sorten nur aus Kohlenwasserstoffen bestehen, enthalten andere noch wechselnde Mengen von Sauerstoff, sowie auch geringe Mengen von Stickstoff und Schwefel.

Der Asphalt dient zur Herstellung von Lacken und Firnissen, zur Imprägnirung von Dachpappe, sowie zur Herstellung von Asphaltpflaster. Zu letzterem Zwecke dienen ausser Trinidadasphalt bisweilen auch die pechartigen Destillationsrückstände des Steinkohlentheers und auch des Braunkohlentheers — künstlicher Asphalt —, welche in ihren physikalischen Eigenschaften und in ihren Löslichkeitsverhältnissen dem natürlichen Asphalt sehr ähnlich sind. Diese künstlichen Asphalte sind jedoch weniger hart und

elastisch und in Folge dessen auch speciell bei der Verwendung zur Herstellung von Asphaltpflaster weniger dauerhaft, als die naturellen Asphalte.

Bei der Herstellung des Asphaltpflasters bringt man entweder fein gemahlenen Asphaltstein direct auf eine trockene Betonschicht und stampft ihn mit heissen Schlägern oder Walzen fest: Stampfasphalt —, oder man schmilzt Asphaltmastix (ein durch Zusammenschmelzen von ausgeschmolzenem Erdbitumen mit gemahlenem Asphaltstein hergestelltes Gemisch) mit Kies zusammen und trägt den flüssigen Brei auf: Gussasphalt.

Zu den fossilen Harzen zählt ferner eine Anzahl harzartiger Körper, welche bisweilen in Braunkohlen-, Steinkohlen- und Torflagern, sowie in bituminösen Schiefern und fossilen Hölzern vorkommen, z. B. der Retinit, der Retinasphalt, der Ixolyt, das Hartin, der Ambrit, das Pyroretin, das Xyloretin, der Helenit und andere. Ueber die chemische Natur letzterer Erdharze ist jedoch bisher wenig oder gar nichts bekannt. Der Siegburgit ist ein fossiler Storax.

G. Harzhaltige Pflanzensäfte.

Als harzhaltige Pflanzensäfte mögen im Nachstehenden einige arzneilich angewendete Stoffe eine Besprechung finden, welche durch Eindickung von Säften, die theils freiwillig, theils unfreiwillig aus Pflanzen fliessen, gewonnen werden. Dieselben sind zu betrachten als Gemenge von Harzen mit in Wasser löslichen Substanzen, wie z. B. Extractivstoffen, Bitterstoffen, Gerbstoffen etc.

Aloë.

Die Aloë ist der freiwillig oder bei künstlicher Wärme eingedickte Saft der Blätter verschiedener Species der der Familie der Liliaceen angehörenden Gattung Aloë, welche besonders im Gebiet des Rothen Meeres, an der Süd- und Ostküste Afrikas heimisch ist und in Ost- und Westindien cultivirt wird. Das Aussehen der Aloë ist je nach der Pflanzenspecies und der Art der Gewinnung ein sehr verschiedenes. Je nachdem das Eindicken des Aloësaftes rasch oder langsam geschieht, erscheint die resultirende Aloë als undurchsichtige, etwas krystallinische oder als durchscheinende, amorphe Masse. Diese Sorten stimmen jedoch in dem eigenthümlich aromatischen Geruch, in dem intensiv bitteren Geschmack und ihrer stark abführenden Wirkung überein. Die Bestandtheile der Aloë zeigen je nach der Abstammung derselben kleinere oder grössere Verschiedenheiten. In Deutschland und in den benachbarten Ländern ist vorzugsweise die durchscheinende, von *Aloë ferox*, *A. africana*, *A. vulgaris*, *A. spicata*, *A. lingua* und anderen Aloëarten des Caplandes abstammende *Aloë lucida* im arzneilichen Gebrauch: Cap-Aloë. Dieselbe bildet eine dunkelbraune, leicht in grossmuschelige, glasglänzende Stücke und in durchsichtige, scharfkantige, röthliche bis hellbraune Splitterchen zerbrechende Masse. Sie besitzt einen eigenthümlichen, safranartigen Geruch und einen intensiv bitteren Geschmack. Völlig ausgetrocknet, liefert sie ein gelbes, bei 100° C. nicht zusammenfliessendes Pulver. Wasserhaltige Aloë erweicht bei der Wärme des Wasserbades, und zwar um

so mehr, je grösser ihr Wassergehalt ist. Die Aloë löst sich in der doppelten Menge kochenden Wassers zu einer klaren, braunschwarzen Flüssigkeit auf, aus welcher sich jedoch in der Kälte oder bei weiterer Verdünnung mit Wasser das gelöste Harz wieder abscheidet. In der fünffachen Menge Alkohol löst sie sich vollkommen klar in der Kälte auf, wogegen sie in Chloroform vollständig, in Aether, Benzol, Petroleumäther und Schwefelkohlenstoff nahezu unlöslich ist. Von Aetzammoniak, sowie von Natronlauge wird die Aloë klar gelöst. Die Cap-Aloë enthält Spuren von ätherischem Oel; Aloïn (s. dort); in Wasser lösliches, amorphes, nicht näher bekanntes Aloëbitter oder Aloëtin (50 bis 60 Proc.); in Wasser unlösliches, nicht bitter schmeckendes Aloëharz (25 bis 30 Proc.), sowie kleine Mengen von Emodin (s. S. 1137), Wasser, Eiweissstoffen und anorganischen Salzen. Das Aloëharz der Cap-Aloë besteht nach G. Pedersen aus dem Paracumarsäureäther des Aloëresinotannols, das Harz der Barbados-Aloë aus dem Zimmtsäureäther des Aloëresinotannols. Dem Aloëresinotannol soll die Formel $C^{22}H^{24}O^4(OH)^2$ zukommen. Die wässerige Lösung der Aloë besitzt schwach saure Reaction; verdünnte Schwefelsäure verursacht darin eine Trübung, Gerbsäure und Bleiacetat eine graugelbe Fällung. Durch Aetzalkalien wird die wässerige Aloëlösung dunkelbraun, durch Eisenchlorid schwarz gefärbt. Borax ruft in der heissen wässerigen Lösung der meisten Aloëarten eine grünliche Fluorescenz hervor.

Durch anhaltendes Kochen der Cap-Aloë mit verdünnter Schwefelsäure (100 Thle. Aloë, 200 Thle. Wasser, 16 Thle. concentrirter Schwefelsäure) wird Paracumarsäure (s. S. 1105), durch Kochen mit concentrirter Salpetersäure werden Aloëtinsäure: $C^{14}H^4(NO^2)^4O^4 + H^2O$, Chrysamminsäure (siehe S. 1134), Pikrinsäure und Oxalsäure gebildet. Die Aloëtinsäure, Tetranitroanthrachinon, bildet ein orangefarbenes, krystallinisches Pulver, welches wenig in Wasser, leicht in Alkohol löslich ist. Aetzalkalien lösen sie mit rother, Aetzammoniak mit violetter Farbe. Durch Einwirkung von schmelzendem Kalihydrat auf Socotrina-Aloë entstehen, unter Entwickelung von Wasserstoff, Orcin (s. S. 1012), Paraoxybenzoësäure (s. S. 1078), Oxalsäure, flüchtige Fettsäuren, sowie die bei 115° C. schmelzende, in in Wasser schwer löslichen Nadeln krystallisirende Alorcinsäure: $C^6H^2(CH^3)^2(OH)CO.OH + H^2O$ (Hlasiwetz, Weselsky). Wird Aloë mit Aetzkalk der trockenen Destillation unterworfen, so geht eine ölige Flüssigkeit — Aloisol — über, welche nach Rembold aus einem Gemenge von Xylenol: $C^6H^3(CH^3)^2.OH$, Aceton und Kohlenwasserstoffen besteht. Sättigt man einen wässerigen Aloëauszug mit Chlor, so entsteht neben anderen Producten auch Tetrachlorchinon: $C^6Cl^4O^2$ (Chloranil). Brom ruft selbst in sehr stark verdünnter wässeriger Aloëlösung noch eine gelbe Trübung oder Fällung hervor.

Aloëreactionen. Eine chemische Reaction, die allen Aloësorten zukäme, giebt es bisher nicht. Ueber die Bornträger'sche Aloëreaction siehe unten.

Wird eine wässerige, fast bis zur Farblosigkeit verdünnte Aloëlösung mit einigen Tropfen Kupfersulfatlösung versetzt, so tritt bei Socotrina-Aloë eine gelbe Färbung ein. Klunge'sche Reaction. Auf Zusatz von Kupfersulfatlösung und etwas Chlornatrium und darauf folgendes gelindes Erwärmen tritt bei Barbados-Aloë, Curaçao-Aloë und Natal-Aloë eine Rothfärbung ein (Heuberger). Officinelle Aloë und officinelles Aloëextract liefern diese Reaction nicht; auch zum Nachweis der Aloë in Gemischen, zusammengesetzten Tincturen etc. ist diese Reaction unzuverlässig. Versetzt man ferner obige, Kupfersulfat enthaltende Aloëlösung mit etwas verdünnter Blausäure oder mit etwas Bittermandelwasser, so tritt bei Barbados- und Curaçao-Aloë eine Rothfärbung ein.

Die Aloë dient als Abführmittel, sowie zur Herstellung von wässerigem Aloëextract, von Aloëtinctur, von bitteren Elixiren etc.

Prüfung. Die officinelle Aloë (Cap-Aloë) soll glasglänzende, nicht krystallinische Stücke bilden, welche sich in der 12fachen Menge siedenden Wassers fast klar auflösen. In 5 Thln. Alkohol von 90 Proc. soll sich die Aloë klar lösen.

Beim Uebergiessen eines Aloësplitters mit Salpetersäure von 25 Proc. soll sich innerhalb drei Minuten keine rothe, sondern nur eine schwach grünliche Zone bilden: andere Aloësorten.

Zum Nachweis der Aloë in Elixiren, Liqueuren etc. schüttelt man eine Probe der zu untersuchenden Flüssigkeit mit dem doppelten Volum Aether oder besser Benzol tüchtig durch und fügt alsdann zu dem klar abgegossenen, gelblich gefärbten Auszug einige Tropfen concentrirten Salmiakgeistes. Erwärmt man hierauf unter leichtem Schütteln letztere Flüssigkeit, so färbt sich das Ammoniak bei Gegenwart von Barbados-, Cap- oder Socotrina-Aloë schön violettroth. Auf Zusatz einer Säure verschwindet die rothe Färbung, um jedoch nach der Abstumpfung durch ein Alkali wieder zu erscheinen. Nach Bornträger kann mittelst dieser Reaction Aloë noch in einer Verdünnung von 1 : 5000 nach kräftigem, etwa fünf Minuten währendem Schütteln mit Benzol nachgewiesen werden. Die Gegenwart anderer Bitter- und Farbstoffe in der zu untersuchenden Flüssigkeit, ausgenommen *Senna*, *Frangula*, *Rheum* und *Spina cervina*, die sich ähnlich der Aloë verhalten, beeinträchtigt diese Reaction nicht (vergleiche Bitterstoffe). Diese Reaction ist auf die Gegenwart von Emodin und verwandter Verbindungen zurückzuführen: Methyloxyanthrachinonreaction.

Kino. Das Kino ist der ohne Anwendung von künstlicher Wärme eingetrocknete Saft von *Pterocarpus Marsupium*, eines in Indien, besonders an der Malabarküste und auf Ceylon wachsenden Baumes aus der Familie der Leguminosen. Dasselbe bildet kleine, scharfkantige, leicht zerreibliche, glänzende, dunkelbraune bis schwarze Bruchstücke, die an den Kanten mit rubinrother Farbe durchscheinend sind. In kaltem Wasser ist es nur wenig löslich, von kochendem Wasser und von Alkohol wird es dagegen vollständig gelöst zu einer dunkelrothen, sauer reagirenden, sehr herbe und adstringirend schmeckenden Flüssigkeit. Die Lösungen des Kino gelatiniren häufig bei längerer Aufbewahrung. Die wässerige Kinolösung wird durch die Salze der Schwermetalle, durch Chromate und auch durch Mineralsäuren gefällt. Das Kino enthält als Hauptbestandtheil (75 bis 80 Proc.) rothbraune, amorphe Kinogerbsäure, welche durch verdünnte Mineralsäuren aus der wässerigen Kinolösung abgeschieden, und durch Eisenchlorid dunkelgrün gefällt wird. Durch längeres Kochen mit Mineralsäuren wird sie in Traubenzucker und unlösliches Kinoroth gespalten. Ausser Kinogerbsäure enthält das Kino etwas Kinoroth, ferner geringe Mengen von Brenzcatechin (s. S. 1004), von Kinoïn: $C^{14}H^{12}O^{6}$ (1,5 Proc.), von Wasser, von Extractivstoffen und von anorganischen Salzen. Das Kinoïn bildet farblose, in kaltem Wasser schwer lösliche Prismen, deren Lösung durch Eisenchlorid roth gefärbt wird. Durch Erhitzen mit Salzsäure wird es in Chlormethyl, Brenzcatechin und Gallussäure gespalten, so dass es seiner Constitution nach vielleicht als Gallussäure-Brenzcatechin-Methyläther aufzufassen ist (Etti). Bei 130° C. verwandelt sich das Kinoïn unter Wasserabspaltung in eine amorphe, rothe, vielleicht mit dem Kinoroth identische Masse $C^{28}H^{22}O^{11}$. Mit Aetzkali geschmolzen, liefert das Kino nach Hlasiwetz etwa 9 Proc. Phloroglucin (s. S. 1019).

Das Kino findet beschränkte arzneiliche Anwendung.

Catechu, *Terra japonica*. Das Catechu wird in Ostindien, besonders

Pegu, durch Auskochen des Kernholzes von *Acacia Catechu*, seltener von *Acacia Suma*, und Eindampfen des auf diese Weise erzielten wässerigen Extractes gewonnen. Das Catechu von Pegu bildet eine undurchsichtige, an der Oberfläche spröde, im Innern bisweilen noch weiche Masse, die häufig mit Blattstücken durchsetzt ist. Vollständig ausgetrocknet, zeigt es einen glänzenden, muscheligen, schwarzbraunen Bruch. In kaltem Wasser ist das Catechu nur zum Theil löslich; es liefert einen weisslichen, krystallinischen Bodensatz (Catechin) und eine dunkelbraune Lösung (Catechugerbsäure). In kochendem Wasser und in Alkohol ist es, abgesehen von beigemengten Unreinigkeiten, vollständig löslich. Das Catechu enthält nach Hlasiwetz, Löwe u. A. als Hauptbestandtheile Catechugerbsäure (etwa 50 Proc.) und Catechin: $C^{21}H^{20}O^9 + 5H^2O$; ausser wechselnden Mengen von Wasser, Extractivstoffen und anorganischen Salzen enthält es ferner eine geringe Quantität von Quercetin: $C^{15}H^{10}O^7$, und von sogenanntem Catechuroth. Bei der trockenen Destillation liefert das Catechu Brenzcatechin (s. S. 1004), beim Schmelzen mit Kalihydrat Phloroglucin (s. S. 1019) und Protocatechusäure (s. S. 1083). Eisenchlorid ruft in der verdünnten, alkoholischen Lösung des Pegu-Catechu zunächst eine grüne Färbung hervor, die jedoch rasch in Braun übergeht. Der hierdurch allmälig sich abscheidende Niederschlag färbt sich mit Aetzalkalien blauviolett.

Die Catechugerbsäure: $C^{15}H^{12}O^6$ (Löwe), der in kaltem Wasser lösliche Bestandtheil des Catechu, bildet eine röthliche, amorphe, stark adstringirend schmeckende Masse, welche leicht in kaltem Wasser, Alkohol und Aether-Alkohol, nicht in Aether löslich ist. Sie scheint aus dem Catechin durch Abspaltung von Wasser (bei 160 bis 170° C.) gebildet zu werden. Bei längerem Kochen bei Luftzutritt wird die wässerige Lösung der Catechugerbsäure unter Abscheidung braunrother, amorpher Massen zersetzt. Auch beim Kochen mit verdünnten Säuren erleidet sie eine ähnliche Zersetzung, und zwar, wie es scheint, unter gleichzeitiger Bildung von Traubenzucker. Die Catechugerbsäure fällt Alkaloide, Eiweiss- und Leimlösung und verbindet sich mit der thierischen Haut zu einer lederartigen Masse. In ihrer wässerigen Lösung bewirkt neutrales Eisenchlorid eine schmutzig grüne, ein Gemisch aus Eisenchlorid und Natriumacetat eine graublaue, Kupferacetat eine gelbbraune, Zinkacetat eine gelblichweisse, Kaliumdichromat eine rothbraune Fällung. Quecksilberoxydul-, Gold-, Silber- und Platinsalze werden durch Catechugerbsäure reducirt. In Säuren ist die Catechugerbsäure unlöslich, daher kann dieselbe hierdurch, namentlich durch Mineralsäuren, aus ihren Lösungen gefällt werden.

Catechin, nach Liebermann und Tauchert und nach Gautier: $C^{21}H^{20}O^9 + 5H^2O$, nach Löwe: $C^{15}H^{14}O^6$, nach Hlasiwetz: $C^{19}H^{18}O^8 + 4H^2O$, nach Etti: $C^{18}H^{18}O^8 + 4H^2O$ (Catechinsäure, Catechusäure), der in kaltem Wasser schwer lösliche Bestandtheil des Catechu, ist auch im Gambir, in dem Holz von *Swietenia Mahagoni* (Cazeneuve) und von *Anacardium occidentale*, vielleicht auch im Waldmeister (Schwarz) enthalten. Dasselbe wird dargestellt durch wiederholte Umkrystallisation des in Wasser schwer löslichen Theiles des Catechus aus kochendem Alkohol oder aus Essigäther, unter Anwendung von Thierkohle. Das Catechin bildet weisse, seidenglänzende, adstringirend schmeckende Nadeln, welche schwer in kaltem Wasser (1 : 1100 bis 1200), leicht in heissem Wasser und in Alkohol löslich sind. Wasserfrei schmilzt es bei 160 bis 165° C. Im feuchten Zustande, besonders bei Gegenwart von ätzenden oder kohlensauren Alkalien, wird es leicht unter Färbung oxydirt. Eine Lösung des Catechins in Kalilauge färbt sich daher in Folge einer Aufnahme von Sauerstoff allmälig schwarz, seine

Lösung in Alkalicarbonat allmälig roth. Oxydhaltige Eisenvitriollösung färbt die wässerige Lösung des Catechins blaugrün bis blauschwarz, Eisenoxydsalzlösung intensiv grün. Leimlösung und Alkaloidlösungen werden durch Catechin nicht gefällt, dagegen reducirt es Quecksilberoxydul-, Silber-, Gold- und Platinsalze. Obschon die wässerige Lösung des Catechins schwach sauer reagirt, bildet es mit Basen doch keine constanten Verbindungen. Bei der trockenen Destillation liefert es Brenzcatechin (s. S. 1004), beim Schmelzen mit Kalihydrat Phloroglucin (s. S. 1019) und Protocatechusäure (s. S. 1083).

Das Catechu findet in der Färberei und Gerberei, seltener zu arzneilichen Zwecken, Verwendung.

Prüfung. Die gute Beschaffenheit des Catechu ergiebt sich durch das Aeussere, den möglichst geringen Wasser- und Aschengehalt (letzterer übersteige 1 Proc. nicht wesentlich), sowie die nahezu vollständige Löslichkeit in kochendem Wasser und in Alkohol.

Dem Catechu sehr ähnlich ist das Gambir oder das Gambir-Catechu, welches in Hinterindien und auf den Sundainseln durch Auskochen der Blätter und der jungen Triebe von *Uncaria Gambir* gewonnen wird. Dasselbe besteht, abgesehen von Unreinigkeiten, fast ganz aus Catechin. Nach Gautier ist das Catechin des Gambir ein Gemenge von drei krystallisirbaren Stoffen. Die Grünfärbung, welche Eisenchlorid in der verdünnten, alkoholischen Lösung des Gambir-Catechu hervorruft, ist beständiger als die, welche bei Pegu-Catechu eintritt.

Versetzt man 3 g Gambir-Catechu mit 25 ccm Normal-Kalilauge, 100 ccm Wasser und 50 ccm Petroleumbenzin von 0,70 specif. Gewicht und schüttelt die Mischung einige Male um, so zeigt die Benzinschicht eine intensiv grüne Fluorescenz. Pegu-Catechu zeigt diese Reaction nicht (K. Dieterich).

Lactucarium. Als Lactucarium wird der eingetrocknete Milchsaft mehrerer Lactucaarten arzneilich angewendet. Das deutsche Lactucarium, *Lactucarium germanicum*, wird aus *Lactuca virosa*, das französische Lactucarium, *Lactucarium gallicum*, aus *Lactuca sativa* gewonnen. Das deutsche Lactucarium bildet schwer zerreibliche, unregelmässige, gelblichbraune, narkotisch riechende, kratzend bitter schmeckende Stücke, welche auf dem Bruch schmutzig weiss und wachsglänzend erscheinen. In Wasser, Alkohol und Aether ist es nur theilweise löslich. In der Wärme erweicht es, ohne jedoch zu schmelzen. Das deutsche Lactucarium enthält etwa 8 Proc. anorganische Stoffe, bis 1 Proc. freie Oxalsäure, geringe Mengen von Mannit (2 Proc.), Asparagin, Lactucasäure (?), Lactucin: $C^{11}H^{14}O^4$, Eiweiss, Harzen und Lactucopikrin (?). Die Hauptmenge (bis zu 66 Proc.) des Lactucariums macht das Lactucon oder Lactucerin aus.

Das Lactucin: $C^{11}H^{14}O^4$, welches neben dem wenig bekannten, bitter schmeckenden, amorphen Lactucopikrin und der ebenso wenig charakterisirten Lactucasäure (vielleicht nur ein Gemisch von Lactucin mit Bernsteinsäure oder Oxalsäure) sich in dem heissen wässerigen Auszug des deutschen Lactucariums befindet, krystallisirt in glänzenden, neutral reagirenden, bitter schmeckenden, in Wasser schwer löslichen Blättchen (Kromeyer).

Das Lactucon oder Lactucerin, nach Ludwig $C^{15}H^{24}O$, nach O. Schmidt $C^{19}H^{30}O$, wird dem Lactucarium am besten durch Petroleumäther entzogen. Nach wiederholter Umkrystallisation aus kochendem Alkohol bildet es ein weisses, krystallinisches, geruch- und geschmackloses, gegen 200° C. schmelzendes, indifferentes Pulver, welches unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und in Aether ist. Nach Kassner kommt dem Lactucon die Formel $C^{28}H^{44}O^2$ zu und wird es durch Schmelzen mit Kalihydrat in Lactucol oder Lactucerylalkohol: $C^{13}H^{19}.OH$ (Schmelzp. 160 bis 162° C.), und Essigsäure gespalten:

$$C^{28}H^{44}O^2 + 2H^2O = 2C^{13}H^{19}.OH + C^2H^4O^2 + 4H.$$

Nach Hesse ist das Lactucon kein einheitlicher Körper, sondern ein Gemisch zweier isomerer zusammengesetzter Aether: $C^{40}H^{64}O^4$ oder $C^{36}H^{58}O^2(C^2H^3O)^2$, die durch alkoholische Kalilauge in Essigsäure und in α-Lactucerol: $C^{36}H^{60}O^2 + 2H^2O$, sowie in β-Lactucerol: $C^{36}H^{60}O^2 + 2H^2O$, gespalten werden. Das α-Lactucerol bildet farblose, glänzende, bei 179° C. schmelzende Nadeln, die leicht in heissem Alkohol, schwer in kaltem Alkohol löslich sind. Das β-Lactucerol bleibt in den alkoholischen Mutterlaugen des α-Lactucerols. Aus Aether oder Chloroform krystallisirt es in glänzenden Nadeln. Ausser den Diacetyllactucerolen ist in dem Lactucon (Lactucerin) nach Hesse auch Monoacetyllactucerol: $C^{36}H^{59}O^2.C^2H^3O$, in wechselnden Mengen enthalten.

Das französische Lactucarium enthält ein Lactucon: $C^{14}H^{24}O$ (Gallactucon), welches in mikroskopisch kleinen, bei 296° C. schmelzenden Nadeln krystallisirt, deren procentische Zusammensetzung nach Franchimont mit der des Lactucons aus *Lactuca virosa* übereinstimmt. Ob beide Verbindungen identisch oder nur isomer sind, ist unentschieden. Das Lactucon aus französischem Lactucarium soll durch Einwirkung von P^2S^5 in einen gegen 250° C. siedenden Kohlenwasserstoff $C^{14}H^{22}$ verwandelt werden.

Prüfung. Die gute Beschaffenheit des Lactucariums ergiebt sich durch das Aeussere (s. oben), den narkotischen Geruch und den Aschengehalt, welcher 10 Proc. nicht übersteigen darf.

H. Kautschuk und Gutta-Percha.

Kautschuk.

Federharz, *Gummi elasticum.*

Geschichtliches. Das Kautschuk wurde zuerst im Jahre 1736 von De la Condamine als der eingetrocknete Milchsaft eines in Brasilien heimischen Baumes nach Europa gebracht. Später wurden von Fresneau, Fuset Aublet, J. Howison, Roxburgh u. A. kautschukliefernde Pflanzen auch in anderen Ländern entdeckt. 1770 empfahl Pristley das Kautschuk zum Auslöschen von Bleistiftstrichen. Die eigentliche Kautschukindustrie entfaltete sich erst, als man nach den Beobachtungen von Lüdersdorf (1832), Haywart, Goodyear (1839), Hancock (1842) und Parkes (1846) lernte, dem Kautschuk durch Vulcanisiren die Klebrigkeit und die Veränderlichkeit der Elasticität zu benehmen.

Obschon das Kautschuk sich in dem Milchsaft vieler Pflanzen vorfindet, so giebt es doch nur wenige, in denen es in solcher Menge vorkommt, dass dasselbe mit erspriesslichem Erfolg daraus gewonnen werden könnte. Folgende baumartige Pflanzen dienen gegenwärtig besonders zur Gewinnung des Kautschuks: *Siphonica elastica*, *S. brasiliensis* und andere Euphorbiaceen Brasiliens, Guyanas und Centralamerikas; *Urceola elastica* (Ostindien), *Vahea gummifera* (Madagascar), *Hancornia speciosa* (Südbrasilien), *Willughbeia edulis* (Ostindien), *Landolphia owariense* (Afrika) und andere Apocyneen; *Ficus elastica*, *Ficus indica* (Ostindien), *Castilloa elastica* und andere Pflanzen der Familie der Artocarpeen. Die in Deutschland einheimischen, Milchsaft enthaltenden Pflanzen enthalten nur geringe Mengen von Kautschuk, z. B. *Sonchus oleraceus* 0,25 Proc.

Zur Gewinnung des Kautschuks wird der durch Verwundung der genannten und noch vieler anderer Bäume ausfliessende weisse Milchsaft, in welchem sich das Kautschuk in emulsionsartiger Vertheilung (bis zu 30 Proc.) befindet, auf sehr verschiedene Weise behandelt. In Brasilien wird der Milchsaft entweder schichtenweise auf thönerne Flaschen, Töpfe oder ähnliche Gefässe oder auf Holzspaten, die mit einer Thonschicht bedeckt sind, aufgestrichen und alsdann am Feuer getrocknet, oder man giesst den Saft nur auf dicke Thonplatten, welche die wässerigen Antheile aufsaugen, oder überlässt ihn endlich in flachen Gefässen dem freiwilligen Austrocknen — Speckgummi —. An anderen Orten setzt man den Milchsaft mit Wasser verdünnt oder im unverdünnten Zustande der Einwirkung der Luft aus, sammelt das allmälig als Rahm sich abscheidende Kautschuk und trocknet letzteres nach dem Abpressen bei gewöhnlicher Temperatur. Die Abscheidung des Kautschuks aus dem Milchsaft kann durch Aufkochen oder durch Zusatz von Alaun, Kochsalz oder wenig Alkohol noch beschleunigt werden.

Handelssorten des Kautschuks. Die beste und theuerste Sorte des Kautschuks ist das Para-Kautschuk, welches aus den nordöstlichen Provinzen Brasiliens, besonders aus Para, in verschiedenen Formen ausgeführt wird: in birnförmigen oder kugeligen Flaschen, in runden Scheiben, in 5 bis 8 cm dicken Tafeln (Speckgummi). Carthagena-Kautschuk stammt aus Neu-Granada und kommt in schweren Klumpen oder dicken, schwarz gefärbten, bisweilen etwas klebrigen Platten in den Handel. Dem Carthagena-Kautschuk gleicht in der Form das San Salvador-Kautschuk. Als westindisches Kautschuk kommt das beste, in Centralamerika, besonders Yukatan, producirte Kautschuk in Blöcken und Platten in den Handel. Die schlechteste der amerikanischen Kautschuksorten ist das Guatemala-Kautschuk; das Guayaquil-Kautschuk, in Ecuador gewonnen, zeigt in den besseren Sorten eine grauweisse Farbe, die schlechteren Sorten sind häufig porös und mit übelriechender schwarzer Flüssigkeit durchsetzt.

Das östindische Kautschuk (Assam-, Borneo-, Singapore-, Rangoon-Kautschuk) ist weniger geschätzt als das Para-Kautschuk. Dasselbe kommt in unregelmässigen, aus hellen und dunklen Sorten zusammengekneteten Blöcken, die häufig Wasser und fremde Stoffe enthalten, im Handel vor.

Von den afrikanischen Kautschuksorten ist besonders die von Madagascar geschätzt. Das Kautschuk von Gambon, Congo, Angola, Benguela und Quillimane ist ein geringwerthiges Product.

Das Kautschuk des Handels ist niemals ein einheitliches Product, sondern enthält neben dem eigentlichen Kautschuk noch wechselnde Mengen von den in dem naturellen Milchsaft enthaltenen Stoffen, wie Eiweiss, Farbstoffe, Fett, Harze, Salze etc. Im reinen Zustande bildet das Kautschuk eine weisse, amorphe, stark elastische Masse. Das Kautschuk des Handels ist dagegen je nach der Art seiner Gewinnung mehr oder minder gelb bis braunschwarz gefärbt. Sein specifisches Gewicht schwankt zwischen 0,92 und 0,96. Bei gewöhnlicher Temperatur ist es weich und elastisch und haften die frischen Schnittflächen desselben fest an einander, wenn sie zusammengedrückt werden. Beim Abkühlen unter 0^0 wird es hart und verliert seine Elasticität, die es jedoch bei gewöhnlicher Temperatur wieder erlangt. Das Kautschuk leitet die Elektricität nicht.

Das Kautschuk löst sich weder in kaltem, noch in warmem Wasser auf; bei anhaltendem Kochen damit schwillt es auf, wird etwas klebrig und nimmt etwas Wasser auf, ohne jedoch selbst davon gelöst zu werden. Gegen Alkohol verhält es sich in ähnlicher Weise. Aether, Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Petroleum, Terpentinöl etc. durchdringen das Kautschuk

sehr rasch, schwellen es stark auf und lösen es allmälig zum grössten Theil zu einer klebrigen, gallertartigen Masse. Am besten lösen es die Kohlenwasserstoffe, welche bei der trocknen Destillation des Kautschuks selbst gewonnen werden (Kautschuköl). Bei langer Aufbewahrung an Luft und Licht verliert das Kautschuk, besonders in dünner Schicht, in Folge einer Aufnahme von Sauerstoff, seine Elasticität und wird spröde. Von verdünnten Mineralsäuren, von starken Aetzlaugen, von concentrirter Salzsäure und von Chlorwasserstoffgas wird das Kautschuk nur wenig angegriffen. Aetzammoniak bewirkt ein starkes Aufschwellen des Kautschuks und verwandelt es bei längerer Digestion in eine klebrige Masse. Concentrirte Schwefelsäure, concentrirte Salpetersäure und salpetrige Säure wirken rasch zerstörend darauf ein; Chlor und Brom benehmen ihm die Elasticität und machen es hart und spröde.

Para-Kautschuk enthält 87,9 Proc. C., 11,5 Proc. H. und 0,6 Proc. O. Das durch Lösen in Chloroform und Wiederausfällen mit Alkohol dargestellte reine Kautschuk entspricht nach Williams in seiner Zusammensetzung der Formel $(C^{10}H^{16})^n$. In dem Rohmaterial scheint es von einem Kohlenwasserstoff C^8H^{14} begleitet zu sein. Der bei wiederholter Extraction mit Chloroform ungelöst bleibende Theil des Para-Kautschuks (4 bis 6,5 Proc.) besteht nach C. O. Weber aus einem Körper der Formel $C^{30}H^{64}O^{10}$. Letzterer besitzt faserige Structur, zeigt grosse Zähigkeit, aber nur geringe Dehnbarkeit. In Chloroform, Benzol, Aether und Schwefelkohlenstoff schwillt dieser Körper stark auf, ohne sich jedoch zu lösen.

Der in Chloroform lösliche Theil des Para-Kautschuks wird durch Brom in die Verbindung $(C^{10}H^{16}Br^4)^n$ verwandelt, die durch Alkohol als weisse, amorphe Masse gefällt wird.

Das Kautschuk schmilzt bei 120° C. zu einer klebrigen Masse, die auch nach dem Erkalten erst nach sehr langer Zeit wieder fest wird. Entzündet, verbrennt es mit leuchtender, russender Flamme unter Entwickelung eines eigenthümlichen, unangenehmen Geruches. Bei der trockenen Destillation des Kautschuks werden gebildet Kohlenoxyd, Kohlensäureanhydrid, Methan, Butylen: C^4H^8 (Eupion, Kautschen), und Kohlenwasserstoffe (Kautschuköl), welche nach ihren Siedepunkten als Isopren: C^5H^8 (Siedep. 38° C.), Kautschin: $C^{10}H^{16}$ (Siedep. 176° C.), und Heven: $(C^5H^8)^n$ (Siedep. 315° C.), unterschieden werden. Das Kautschin oder Diisopren ist identisch mit dem Dipenten (s. S. 1171). Aus dem Isopren kann durch längere Einwirkung von Salzsäure, die bei 0° gesättigt ist, eine Substanz regenerirt werden, die nach dem Auskochen mit Wasser die Elasticität und die übrigen Eigenschaften des Kautschuks besitzt.

Beim Zusammenschmelzen mit Schwefel oder beim Eintauchen in Schwefellösung nimmt das Kautschuk grosse Mengen von Schwefel auf und erlangt dadurch, ohne seine Elasticität einzubüssen, eine grössere Widerstandsfähigkeit gegen chemische Agentien und gegen Lösungsmittel — vulcanisirtes Kautschuk (s. unten).

Das naturelle Kautschuk kann wegen seiner ungleichmässigen Beschaffenheit und wegen der Beimengungen von mechanischen Unreinigkeiten und von Bestandtheilen des ursprünglichen Milchsaftes nicht direct zu Kautschukwaaren verarbeitet werden, sondern muss vorher gereinigt und in geeigneter Weise vorbereitet werden. Zu diesem Zweck wird es zunächst 12 bis 24 Stunden in warmem Wasser eingeweicht, alsdann in kleine Stücke zerschnitten oder zerrissen und letztere werden zwischen Walzen, auf welche Wasser auffliesst, zerquetscht. Nach dem Waschen der auf diese Weise hergestellten Kautschukfetzen mit verdünnter Sodalösung und mit heissem Wasser

werden letztere getrocknet und schliesslich zwischen erwärmten Walzen zu einer zusammenhängenden, gleichmässigen Masse zusammengedrückt. Aus dem auf diese Weise gereinigten Kautschuk werden durch Auswalzen Platten geformt, aus denen dann durch weitere Operationen Kautschukgegenstände der verschiedensten Art hergestellt werden.

Da das gereinigte Kautschuk die Eigenschaft besitzt, unter 0^0 hart und schon gegen 50^0 C. weich zu werden, so wird hierdurch seine directe Anwendung für verschiedene Zwecke unmöglich gemacht. Verbindet man dagegen das Kautschuk in geeigneter Weise mit Schwefel, so werden nicht allein diese unangenehmen Eigenschaften beseitigt, sondern es erlangt, unbeschadet seiner Elasticität und Dehnbarkeit, auch gleichzeitig eine grössere Widerstandsfähigkeit gegen Lösungsmittel und gegen chemische Agentien. Die Herstellung von geschwefeltem oder vulcanisirtem Kautschuk geschieht entweder durch directe Vereinigung von Kautschuk und Schwefel, oder durch Behandeln des Kautschuks mit Schwefelverbindungen, die leicht einen Theil ihres Schwefelgehaltes abgeben (Kaliumpolysulfid, Goldschwefel). Zu diesem Zweck wird pulverförmiger Schwefel in das erweichte Kautschuk eingeknetet oder das Kautschuk in geschmolzenen Schwefel einige Zeit eingetaucht und hierauf die auf die eine oder die andere Weise mit Schwefel durchsetzte Masse kurze Zeit einer Temperatur von 130 bis 140^0 C. ausgesetzt. Um das Kautschuk durch Behandlung mit Schwefelverbindungen zu vulcanisiren, taucht man dasselbe, bezüglich die daraus gefertigten Gegenstände, kurze Zeit in eine kalte Lösung von Chlorschwefel in Schwefelkohlenstoff (1 Thl. S^2Cl^2 auf 40 Thle. CS^2) oder in eine auf 140^0 C. erhitzte Lösung von Fünffach-Schwefelkalium ein. Das auf diese Weise behandelte Kautschuk wird hierauf mit lauwarmem Wasser gewaschen und schliesslich getrocknet.

Ausser Schwefel werden dem Kautschuk auch häufig noch andere Stoffe zugesetzt, und zwar theils zum Färben, theils zum Beschweren desselben, wie Talkpulver, Kreide, Zinkoxyd, Bleiweiss, Bleiglätte, Fünffach-Schwefelantimon, Zinnober, Kienruss, Schwerspath etc. Für besondere Zwecke erfährt das Kautschuk auch Zusätze von Schellack, Harz, Sand, Schmirgel, Feuerstein etc.

Das vulcanisirte Kautschuk bildet eine elastische, biegsame, graue Masse, welche beim Erwärmen nicht klebrig und beim Abkühlen unter 0^0 nicht hart wird. Es enthält etwa 2 Proc. Schwefel chemisch gebunden (bei Anwendung von S^2Cl^2 als Sulfochlorid) und 5 bis 15 Proc. Schwefel mechanisch beigemengt. Der mechanisch beigemengte Schwefel wird ihm durch Kali- oder Natronlauge, sowie durch Schwefelkohlenstoff, Terpentinöl und Benzol entzogen. Bei sehr langer Aufbewahrung und bei längerem Erhitzen wird das vulcanisirte Kautschuk, besonders im stark geschwefelten Zustande, hart und spröde.

Als Hartgummi, Ebonit, Vulcanit, gehärtetes oder hornartiges Kautschuk bezeichnet man Kautschuk, welches mit der Hälfte seines Gewichtes an Schwefel innig gemischt und dann zu Blättern ausgewalzt, zunächst auf 100^0 C. und schliesslich auf 150^0 C. erhitzt ist. Das Hartgummi bildet eine schwarze, hornartige Masse, welche bei gewöhnlicher Temperatur sich wie Horn und Elfenbein schneiden und bearbeiten lässt, bei 150^0 C. jedoch leicht dehnbar und walzbar ist.

In seinem Aeussern von dem Hartgummi abweichend, in seinen Eigenschaften demselben jedoch sehr ähnlich, ist das sogenannte künstliche Elfenbein. Zu dessen Darstellung wird das gereinigte Kautschuk in geschlossenen Gefässen in Chloroform gelöst und die Lösung alsdann so lange mit Chlor behandelt, bis die Masse eine hellgelbe Farbe angenommen hat.

Hierauf scheidet man das durch das Chlor veränderte Kautschuk durch Zusatz von Alkohol als weisse Masse ab und versetzt es nach dem abermaligen Aufweichen mit wenig Chloroform mit grösseren oder geringeren Mengen von Calciumcarbonat, gebrannter Magnesia, Schwerspath, Zinkcarbonat, Calciumphosphat etc. An Stelle von Chlor benutzt man bisweilen Ammoniakgas, um das in Chloroform gelöste Kautschuk zu bleichen. Durch Zusatz von Farbstoffen kann das derartig bereitete künstliche Elfenbein in farbige Massen verwandelt werden.

Kautschuklack oder Kautschukfirniss wird durch Zusatz von Kautschuklösung in Terpentinöl, Benzol, Kautschuköl etc., die durch Erhitzen mit diesen Lösungsmitteln unter Druck gewonnen werden, zu anderen Lacken oder Firnissen erhalten.

Anwendung. Das Kautschuk findet im gereinigten und besonders im vulcanisirten und gehärteten Zustande vermöge seiner Elasticität, seiner Undurchdringlichkeit für Wasser, Luft, Leucht- und andere Gase, sowie seiner Widerstandsfähigkeit gegen saure und alkalische Flüssigkeiten in den verschiedenen Zweigen der Technik und der Wissenschaft eine überaus mannigfache Verwendung.

Conservirung der Kautschukwaaren. Um Stopfen, Schläuche etc., welche aus Kautschuk gefertigt sind, vor dem Erhärten zu schützen, bewahre man dieselben in einem verschliessbaren Glasgefäss auf, in dem sich ein offenes Gefäss mit gewöhnlichem Petroleum befindet. Alte, hart gewordene Kautschukgegenstände werden in kurzer Zeit wieder weich, wenn man sie in ein Gefäss mit Schwefelkohlenstoffdampf bringt und, nachdem sie wieder weich geworden sind, in obiger Weise, über Petroleum, aufbewahrt.

Die Brauchbarkeit der Kautschukwaaren ergiebt sich zunächst durch die äussere, zweckentsprechende Beschaffenheit, die Elasticität, bezüglich die Dehnbarkeit und die Unveränderlichkeit dieser Eigenschaften bei längerer Aufbewahrung in dunklen, geschlossenen Gefässen. Für die weitere Beurtheilung des Werthes einer Kautschuksorte ist die Bestimmung des specifischen Gewichtes und des Aschengehaltes von Wichtigkeit.

Zur Ermittelung des specifischen Gewichtes schneidet man das Kautschuk in dünne Streifen, kocht dieselben zur Entfernung der Luft mit Wasser aus und bestimmt dann das specifische Gewicht im Pyknometer oder in einer ähnlichen Weise wie beim Wachs (s. S. 623). Für Kautschuk, das schwerer als Wasser ist, benutzt man Chlorcalciumlösung. Gute Kautschuksorten schwimmen auf Wasser, jedoch ist aus dem Schwimmen oder Untersinken allein ein zuverlässiger Schluss auf die Qualität des Kautschuks nicht zu ziehen, da einerseits Zusätze von Korkmehl oder Sägespähnen auch das specifische Gewicht erniedrigen und andererseits ein geringer Zusatz von Schwerspath das specifische Gewicht mehr beeinflusst, als ein grösserer Zusatz von Talk, Kreide etc. Es ist daher zur Sicherheit neben der Bestimmung des specifischen Gewichtes auch noch eine Bestimmung des Aschengehaltes, bezüglich eine Prüfung des beim Lösen des Kautschuks in Chloroform oder Terpentinöl verbleibenden Rückstandes erforderlich. Fabrikate, die ein höheres specifisches Gewicht als 1,2 haben, sind als geringwerthig zu verwerfen.

Zur Bestimmung des Aschengehaltes imprägnirt man eine gewogene Menge dünner Kautschukschnitzel (1 bis 2 g) mit gesättigter Ammoniumnitratlösung und trägt dieselben dann nach dem Trocknen allmälig in einen schief liegenden, glühenden Porcellantiegel ein. Um die Asche weiss zu erhalten, fügt man schliesslich noch kleine Mengen trockenen Ammoniumnitrats zu.

Hat eine vorhergegangene Prüfung des Kautschuks die Gegenwart grösserer Mengen Calciumcarbonats in demselben ergeben, so ist die Asche vor der Wägung noch mit concentrirter Ammoniumcarbonatlösung zu durchfeuchten, die Masse einzudampfen und nochmals schwach zu erhitzen.

Der Aschengehalt der Kautschukwaaren schwankt innerhalb von sehr weiten Grenzen (von 5 bis 50 Proc. und mehr), ohne dass die elastischen Eigenschaften derselben sich hierdurch in hohem Grade ändern. Da gutes Para-Kautschuk nur wenige Procente Asche enthält, so liefert der Aschengehalt immerhin einen wichtigen Anhalt für den Verkaufswerth der Kautschukwaaren.

Die Qualität der Zusätze ergiebt sich im Kautschuk durch qualitative Prüfung der Asche oder durch Zerstörung der dünnen Kautschukschnitzel durch Erhitzen mit Salpetersäure von 1,41 specif. Gewicht und Untersuchung des Reactionsproductes nach dem Eindampfen.

Eine genaue Bestimmung des Schwefels im vulcanisirten Kautschuk ist mit Schwierigkeiten verknüpft, weil sich der Schwefel darin gleichzeitig als solcher und in verschiedenen Verbindungsformen findet. Der Gesammtschwefel ergiebt sich, indem man 1 g möglichst zerkleinerten Kautschuks mit 1 g *Magnesia usta*, 1 g Magnesiumnitrat, 1 g Ammoniumnitrat und 1 g Natriumcarbonat innig mischt, diese Mischung in einen tiefen Porcellantiegel bringt und noch mit der Mischung obiger Salze bedeckt. In dem schief gelegten, bedeckten Tiegel wird dann zunächst der obere, dann der untere Theil und schliesslich das Ganze bis zum Weisswerden geglüht. Die gebildete weisse Masse wird hierauf mit etwa 300 ccm heissen Wassers extrahirt, in dem Filtrat, nach dem Ansäuern mit Salzsäure, die Schwefelsäure als Baryumsulfat bestimmt (Donath).

Auch nach dem Verfahren von Carius (s. S. 14) lässt sich, unter Anwendung von 0,5 bis 1 g einer gut zerkleinerten Durchschnittsprobe, der gesammte Schwefelgehalt des Kautschuks bestimmen.

Der Vulcanisirungsschwefel ergiebt sich, indem man von dem Gesammtschwefel den in Form von Sulfaten ($BaSO^4$, $CaSO^4$) vorhandenen Schwefel, nach Bestimmung desselben in der Asche, in Abzug bringt. Bei Gegenwart von Calciumcarbonat im Kautschuk kann jedoch bei dem Einäschern Calciumsulfat durch den Vulcanisirungsschwefel noch gebildet werden. Genauer ergiebt sich der Nicht-Vulcanisirungsschwefel, wenn man 5 bis 10 g fein zerschnittenen Kautschuks sechs bis acht Tage lang mit der 10fachen Menge wasserfreien Terpentinöles bei 60 bis 70° C. oder mit der 10fachen Menge schwefelfreien Petroleums vom Siedep. 140 bis 250° C. [1]) auf 100 bis 120° C. erwärmt, bis das Kautschuk vollständig gelöst ist. Der abfiltrirte Rückstand wird dann zunächst mit Terpentinöl, bezüglich mit Petroleum, ausgewaschen, hierauf mit Schwefelkohlenstoff digerirt und in dem Ungelösten schliesslich der Schwefelgehalt durch Glühen mit Natriumcarbonat und Salpeter etc. ermittelt.

Kautschuksurrogate [2]), welche auch unter der Bezeichnung Oelsurrogat, Fastice oder Faktis im Handel vorkommen und eine wichtige Rolle in der Kautschukwaaren-Industrie spielen, werden meist durch Kochen von Leinöl oder verwandten fetten Oelen mit Schwefel oder durch Behand-

---

[1]) Durch Schütteln des Leuchtpetroleums mit Natronlauge und darauffolgende fractionirte Destillation zu erhalten.

[2]) Hierzu gehört auch das Oxolin, ein inniges Gemisch aus Leinöl und Werg, welches durch Luft oxydirt ist, sowie das Textiloid, ein Product, welches durch Einwirkung von Salpetersäure und Bleinitrat auf Oel erhalten wird.

lung derselben mit Schwefelchlorür erhalten. Zum Nachweis dieser Surrogate in vulcanisirten Kautschukgegenständen kocht man nach Henriques 3 g des zu dünnen Blättchen oder Stückchen zerschnittenen Kautschukgegenstandes sechs Stunden lang mit 50 ccm einer sechsprocentigen Lösung von Aetznatron in Alkohol von 96 Proc. am Rückflusskühler, bringt dann die Masse in eine Schale, versetzt sie mit Wasser, verjagt den Alkohol bei mässiger Wärme, sammelt die Kautschukblättchen auf einem gewogenen Filter, wäscht sie sorgfältig mit Wasser aus, trocknet sie bei 100° C. und wägt sie schliesslich. Der Gewichtsverlust, bezogen auf aschefreien Kautschuk, betrage unter diesen Bedingungen höchstens 8 Proc. (De Bruyn).

Bei nicht vulcanisirten Kautschukgegenständen lässt Henriques 5 g zunächst eine Stunde lang mit 25 ccm Benzol erhitzen und diese Masse dann nach 12stündigem Stehen, vier Stunden mit 25 ccm alkoholischer Normal-Kalilauge kochen. Die weitere Behandlung ist schliesslich, wie oben angegeben, vorzunehmen. Reines Kautschuk verliert hierbei nur sehr wenig an Gewicht.

Werden 1 bis 2 g des zu dünnen Blättchen zerschnittenen Kautschuks zwei Stunden lang auf 135° C. in einem zuvor auf diese Temperatur gebrachten Trockenschrank erhitzt, so zeige er nach dem Abkühlen in seinen Eigenschaften keine Veränderung. Das Gleiche sei der Fall, wenn ein Stück des zu prüfenden Kautschuks mit Wasser in einem geschlossenen Rohr vier Stunden lang auf 170° C. erhitzt wird. Minderwerthige oder surrogathaltige Kautschuksorten werden unter diesen Bedingungen hart, verlieren ihre Elasticität mehr oder weniger, oder schwellen auf, oder schmelzen theilweise zusammen (De Bruyn).

Ueber die Prüfung der Kautschukwaaren auf Blei und Zink siehe I. anorgan. Theil, S. 732.

Das nach der *Pharmacop. germ. Ed. IV.* officinelle Kautschuk soll schwefelfrei sein und sich in 7,5 Thln. Petroleumbenzin lösen.

Gutta-Percha.

Geschichtliches. Die Gutta-Percha, die jedenfalls von den Malaien schon lange benutzt war, wurde weiteren Kreisen erst durch Montgomerie (1843) bekannt. In dem gleichen Jahre gelangte die Gutta-Percha durch José d'Almeida nach England. W. J. Hooker reihte 1874 die Guttaperchapflanze der Gattung Isonandra (Sapotaceae) ein und schlug für dieselbe den Namen *Isonandra Gutta* vor.

Die Gutta-Percha bildet den eingetrockneten Milchsaft von *Isonandra Gutta* und anderen, der Familie der Sapotaceen angehörenden, in Hinterindien und auf den Inseln des östlichen Archipelagus heimischen und cultivirten Bäumen. Der durch Anschneiden der Rinde aus den Stämmen jener Bäume austretende Milchsaft erstarrt schon nach kurzer Zeit zu Gutta-Percha, die durch Kneten mit den Händen zu Blöcken verschiedener Gestalt geformt wird. Die rohe Gutta-Percha bildet eine harte, röthlich marmorirte Masse, die zusammengeballten Lederschnitzeln nicht unähnlich ist. Um die rohe Gutta-Percha von Sand, Erde, Rindentheilchen, Eiweissstoffen, Farbstoffen und anderen Beimengungen zu befreien, werden die Blöcke der naturellen Handelswaare zunächst in feine Spähne zerschnitten und diese hierauf in warmem Wasser zerdrückt und ausgeknetet. Nach dem Trocknen wird die derartig gereinigte Gutta-Percha durch Maschinen bei erhöhter Temperatur geknetet, um dieselbe in eine luftfreie, homogene Masse zu verwandeln, die alsdann zu den verschiedenen Gutta-Perchawaaren weiter verarbeitet wird. Die gereinigte Gutta-Percha bildet eine gelbbraune bis braune, bei gewöhn-

licher Temperatur zähe, amorphe Masse, welche in dicker Schicht undurchsichtig, in dünner, papierdicker Schicht durchscheinend ist. Sie fühlt sich fettig an und besitzt, namentlich in der Wärme, einen dem Kautschuk ähnlichen Geruch. Im vollkommen luftfreien Zustande sinkt die Gutta-Percha in Wasser unter. Sie ist ein schlechter Leiter für Wärme und Elektricität und daher ein vortrefflicher Isolator. Auf letzterer Eigenschaft beruht ihre Anwendung zur Umhüllung der Telegraphendrähte der Telegraphenkabel. Durch Reibung wird sie stark negativ elektrisch. Auf 50° C. erwärmt, beginnt die Gutta-Percha zu erweichen, zwischen 50 und 80° wird sie so plastisch, dass sie sich leicht zu dünnen Blättern auswalzen und in beliebige Formen pressen lässt. Einzelne Gutta-Perchastücke lassen sich in der Wärme leicht zu einer gleichmässigen Masse vereinigen. Ueber 100° C. wird die Gutta-Percha klebrig, um gegen 150° C. unter theilweiser Zersetzung zu schmelzen.

In Wasser ist die Gutta-Percha bei allen Temperaturen unlöslich; in kochendem Wasser wird sie klebrig und fadenziehend, wobei sie einige Procent Wasser aufnimmt. Absoluter Alkohol und officineller Aether lösen sie nur zum Theil (etwa 15 bis 20 Proc.); Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzin, Petroleum, Terpentinöl und die bei der trockenen Destillation des Kautschuks und der Gutta-Percha resultirenden Oele lösen die Gutta-Percha, besonders in der Wärme, vollständig auf. Aetzkalilaugen, verdünnte Mineralsäuren (auch Flusssäure) und Salzlösungen üben keine Einwirkung darauf aus. Concentrirte Schwefel- und Salpetersäure zerstören die Gutta-Percha.

Die reine Gutta-Percha, bereitet durch Fällung einer mit Thierkohle entfärbten Lösung von gereinigter Gutta-Percha in Chloroform mittelst Alkohol, besteht ebenso wie das Kautschuk aus einem Kohlenwasserstoff der Formel $(C^{10}H^{16})^n$. Die Rohwaare und die daraus dargestellte gereinigte Gutta-Percha (s. oben) bestehen aus einem Gemenge jenes Kohlenwasserstoffes, der sogenannten Gutta: $(C^{10}H^{16})^n$, und Oxydationsproducten desselben, welche als Fluavil: $C^{10}H^{16}O$, und als Alban: $C^{40}H^{64}O^2$ (nach Oesterle), bezeichnet werden. Wird gereinigte Gutta-Percha mit kaltem Alkohol behandelt, so wird ihr nur das Fluavil als ein gelblich gefärbtes, durchscheinendes, bei 82 bis 85° C. schmelzendes Harz entzogen; kocht man alsdann den Rückstand mit Alkohol aus, so geht das Alban in Lösung und scheidet sich daraus beim freiwilligen Verdunsten als ein weisses, krystallinisches, aus kleinen, bei 195° C. schmelzenden Schuppen bestehendes Pulver aus. Durch 24stündiges Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge auf 150° C. geht nach Oesterle das Alban in Alben über, einen Kohlenwasserstoff, welcher farblose, bei 164° C. schmelzende, in Alkohol, Aether und Chloroform leicht lösliche Nadeln bildet.

Die Gutta, der Hauptbestandtheil der gereinigten Gutta-Percha (80 bis 85 Proc.), ist eine in Alkohol unlösliche, weisse, dehnbare, aber nicht sehr elastische Masse. Durch wiederholtes Lösen der von Fluavil und Alban befreiten Gutta-Percha in Chloroform und Eingiessen dieser Lösung in Alkohol resultirt die Gutta als ein rein weisses, amorphes, sich leicht zusammenballendes, bei 53° C. schmelzendes Pulver, welches in Chloroform, Aether, Benzol, Petroleumäther, Schwefelkohlenstoff, Vaselinöl, fetten und ätherischen Oelen löslich ist. Beim Aufbewahren an der Luft und dem Licht wird die Gutta gelblich gefärbt, verliert die leichte Löslichkeit in Chloroform und löst sich theilweise in Alkohol.

Ausser Fluavil, Alban und Gutta enthält die Gutta-Percha nach Oesterle noch Guttan, einen unbeständigen, in mancher Beziehung der Gutta ähnlichen Körper, der beim Eingiessen der Chloroformlösung der gereinigten Gutta-Percha in Alkohol als fadenziehende Masse resultirt.

Wird die Gutta-Percha, besonders in feiner Vertheilung, der Einwirkung der Luft und des Lichtes ausgesetzt, so nimmt sie unter Entwickelung eines scharfen Geruches reichliche Mengen von Sauerstoff auf und verwandelt sich in Folge dessen in eine bröcklige, zerreibliche Masse, welche in Alkohol und in verdünnten Aetzlaugen reichlich löslich ist. Durch diese Veränderung wird sie unter Umständen sogar zu einem guten Leiter der Elektricität. Die Gutta-Percha oxydirt sich dagegen nicht, wenn sie geschützt vor Licht unter Wasser aufbewahrt wird. Bei der trockenen Destillation liefert die Gutta-Percha dieselben Kohlenwasserstoffe wie das Kautschuk, Isopren: C^5H^8, Kautschin: $C^{10}H^{16}$, und Heven: $(C^5H^8)^n$ (s. S. 1298).

Um die leichte Veränderlichkeit der Gutta-Percha durch Licht und Luft zu beseitigen und um gleichzeitig zu bewirken, dass sie erst bei höherer Temperatur erweicht, vulcanisirt man dieselbe in einer ähnlichen Weise wie das Kautschuk. Der Schwefelgehalt der vulcanisirten Gutta-Percha ist jedoch ein geringerer als der des vulcanisirten Kautschuks. Ist der Schwefelzusatz ein beträchtlicherer, so erlangt die Gutta-Percha Eigenschaften, welche sie dem Hartgummi (s. S. 1299) zur Seite stellen — gehärtete Gutta-Percha —.

Um der Gutta-Percha noch grössere Elasticität und Biegsamkeit zu ertheilen, mischt man sie häufig mit Kautschuk in verschiedenen Mengenverhältnissen.

Zur Herstellung von gebleichter Gutta-Percha, welche zur Anfertigung von Gebissen und zum Ausfüllen hohler Zähne, besonders in der Zahnheilkunde, Verwendung findet, löst man nach Maschke 1 kg zerschnittener, gereinigter Gutta-Percha in 20 kg Chloroform durch mehrtägiges Digeriren auf, fügt dann der Lösung nach drei bis vier Tagen etwa 400 g Wasser zu, schüttelt das Gemisch tüchtig durch und überlässt es alsdann der Ruhe. Hat sich nach etwa zwei Wochen die Flüssigkeit geklärt, so schwimmen auf der Gutta-Perchalösung alle Unreinigkeiten als eine scharf begrenzte, schleimige Schicht, von der sich die Chloroformlösung mittelst eines Hebers leicht trennen lässt. Letztere giesst man alsdann nach der Filtration in einen irdenen, gut glasirten Topf, stellt diesen auf einen Ziegelstein in eine kupferne Destillirblase, bedeckt hierauf die Chloroformlösung mit einer dünnen Schicht Wasser, giebt in die Destillirblase selbst so viel Wasser, dass der Boden des Topfes davon berührt wird, und destillirt schliesslich bei anfangs schwachem, später bis zum Kochen des Wassers verstärktem Feuer das Chloroform vollständig ab. Die gereinigte Gutta-Percha verbleibt hierbei als eine weisse, blasige Masse, welche nach dem Malaxiren mit warmem Wasser in dünne Stangen zu rollen ist. Bei der Destillation ist auf eine möglichst vollständige Entfernung des Chloroforms Bedacht zu nehmen, da geringe Mengen davon, welche hartnäckig zurückgehalten werden, leicht ein allmäliges Brüchigwerden der gebleichten Gutta-Percha veranlassen. Die auf diese Weise gereinigte Gutta-Percha zeigt gewöhnlich noch einen schwachen Stich ins Gelbliche. Um letzteren zu beseitigen, behandelt man die geklärte Chloroformlösung vor dem Abdestilliren noch mit etwas Thierkohle. Soll der gereinigten Gutta-Percha die röthliche Farbe des Zahnfleisches ertheilt werden, so fügt man 1000 Thln. derselben 1 Thl. fein vertheilten rothen Carmins zu. Die in Stangen ausgerollte Gutta-Percha ist zur besseren Conservirung ihrer Elasticität und Geschmeidigkeit vor Licht geschützt unter Wasser aufzubewahren.

An Stelle von Chloroform kann behufs Darstellung von gebleichter Gutta-Percha auch Schwefelkohlenstoff oder Benzin als Lösungsmittel dienen, jedoch bedingt die Feuergefährlichkeit dieser Flüssigkeiten die Anwendung besonders construirter Destillationsapparate.

Da die Gutta-Percha die schätzenswerthen Eigenschaften des Kautschuks theilt, so findet auch sie, ebenso wie letzteres, eine ausserordentlich mannigfaltige und ausgedehnte Verwendung für technische und wissenschaftliche Zwecke.

Als Gutta-Perchapapier, *Percha lamellata*, bezeichnet man gereinigte Gutta-Percha, welche zu dünnen, durchscheinenden Blättern ausgewalzt ist. Dasselbe dient besonders zu chirurgischen Zwecken. Klebendes, leicht spaltbares oder zerreibliches Gutta-Perchapapier ist zu verwerfen.

Prüfung. Die gute Beschaffenheit der gereinigten Gutta-Percha documentirt sich zunächst durch das Aeussere und das Verhalten bei mässiger Erwärmung. Bei gewöhnlicher Temperatur sei sie zähe, durchaus nicht bröcklig, wenig elastisch und wenig dehnbar, bei 25 bis 30° werde sie biegsam, bei 50° beginne sie zu erweichen und verwandle sich bei 60 bis 70° C. in eine plastische Masse. In Chloroform sei die Gutta-Percha bis auf einen geringen Rückstand löslich, an kochenden Alkohol gebe sie dagegen nur sehr wenig ab.

Eine Beimengung von Schwefel (Vulcanisirung) lässt sich in der Gutta-Percha, ebenso wie in dem Kautschuk, einestheils durch Kochen mit Kalilauge und Prüfen des mit Wasser verdünnten Auszuges mit Nitroprussidnatrium (vergl. S. 758) erkennen, anderentheils auch dadurch nachweisen, dass man die Gutta-Percha durch Kochen mit starker Salpetersäure oder besser durch Uebergiessen mit rauchender Salpetersäure zerstört, die erzielte Lösung eindampft, den Verdampfungsrückstand mit salzsäurehaltigem Wasser aufnimmt und die filtrirte Flüssigkeit alsdann mittelst Chlorbaryumlösung auf Schwefelsäure prüft. Die Anwesenheit von Schwefel würde sich in letzterem Fall durch eine starke Abscheidung von Baryumsulfat zu erkennen geben.

Ueber die sonstige Prüfung der Gutta-Percha vergl. auch Kautschuk.

Traumaticin, *Traumaticinum*. Als Traumaticin findet eine Lösung von Gutta-Percha in Chloroform an Stelle von Collodium beschränkte arzneiliche Anwendung. Zu dessen Darstellung übergiesst man 1 Thl. gereinigter, zuvor getrockneter und zerschnittener Gutta-Percha mit 10 Thln. Chloroform und erwärmt die Mischung so lange auf 30 bis 40° C., bis die Gutta-Percha gelöst ist. Nach dem Absetzen werde die erzielte Lösung colirt und mit noch so viel Chloroform gemischt, dass sie die Consistenz eines dünnen Syrups erlangt.

Balata. Als Balata gelangt der eingetrocknete Milchsaft von *Sapota Mülleri*, eines in Guayana und Surinam heimischen Baumes aus der Familie der Sapotaceen, in den Handel. Die Balata steht in ihren Eigenschaften in der Mitte zwischen Kautschuk und Gutta-Percha und findet die gleiche Verwendung wie jene.

I. Gerbstoffe.

Unter Gerbstoffen, Gerbsäuren oder Tannoiden versteht man eine Anzahl wenig charakterisirter, stickstofffreier, aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bestehender, im Pflanzenreich, vielleicht als Nebenproducte des Stoffwechsels: als „Schutzstoffe“ der Pflanze, sehr verbreitet vorkommender, meist amorpher Körper, welche sich durch verschiedene gemeinsame

Eigenschaften kennzeichnen. Sie sind in Wasser und Alkohol löslich, besitzen einen herben, adstringirenden Geschmack, werden durch Eisenoxydsalze blauschwarz oder grün gefärbt, fällen Leim- und Alkaloidsalzlösungen und gehen mit den leimgebenden Geweben der thierischen Haut unlösliche, der Fäulniss widerstehende Verbindungen ein — Leder —. Die Lösungen der Gerbstoffe reagiren schwach sauer und werden durch die meisten Metallsalze gefällt. Die Gerbstoffe tragen somit den Charakter schwacher Säuren. Bei der trockenen Destillation erleiden sie eine Zersetzung; unter den dabei auftretenden Producten befindet sich häufig Brenzcatechin: $C^6H^4(OH)^2$, bisweilen auch Pyrogallol: $C^6H^3(OH)^3$. Beim Kochen mit verdünnten Mineralsäuren oder ätzenden Alkalien erleiden die Gerbstoffe eine Spaltung, indem sie neben Zucker rothe, amorphe, in Wasser unlösliche, in Alkohol und in ätzenden Alkalien lösliche Körper — Phlobaphene — liefern. Letztere Spaltungsproducte kommen zum Theil bereits fertig gebildet in den betreffenden Pflanzen vor. Beim Schmelzen mit Kalihydrat liefern die Gerbstoffe, bezüglich die Phlobaphene, aromatische Verbindungen, und zwar die meisten Phloroglucin: $C^6H^3(OH)^3$, und Protocatechusäure: $C^6H^3(OH)^2CO.OH$.

Ueber die Rolle, welche die Gerbstoffe in dem Organismus der Pflanze, speciell beim Assimilationsprocesse derselben, bezw. bei der Ueberführung der Stärke vom Orte der Bildung nach dem der Aufspeicherung, spielen, lassen sich zur Zeit positive Angaben noch nicht machen. Nach G. Kraus ist die Bildung des Gerbstoffes in der Pflanze zum grössten Theil an die Bedingungen der Assimilation geknüpft, d. h. an die Gegenwart von Licht, Kohlensäure und Chlorophyll. In panachirten Blättern findet keine Gerbstoffbildung statt. Die Gerbstoffbildung im Blatt scheint mit einem Process zusammenzuhängen, der neben dem Assimilationsprocess des Kohlenstoffs herläuft. Der in den Blättern gebildete Gerbstoff verschwindet bei den einjährigen Gewächsen durch Ableitung in den Wurzelstock, wo derselbe niedergelegt wird. Bei dem im nächsten Jahr stattfindenden Austreiben neuer Organe wird letzterer Gerbstoff nicht wieder in den Stoffwechsel gezogen, vielmehr findet noch eine Vermehrung desselben durch Neubildung im Dunkeln statt. In den Bäumen wandert der Gerbstoff, der in den Blättern gebildet wird, in die Zweige und in die Axenorgane. Der Zweiggerbstoff erleidet in den Wintermonaten keine Veränderung, im Frühling findet sogar noch eine geringe Vermehrung desselben statt. Weitaus der grösste Theil des Blattgerbstoffes geht in die mehrjährigen Axentheile, in die Aeste, den Stamm und auch die Wurzel über. Von dem Hauptstrom, der sich im Bast bewegt, geht der Gerbstoff in zwei Hauptlager, von denen das eine, das reichhaltigere, aussen in der Rinde, das andere innen im Holz liegt.

Zur Gewinnung der Gerbstoffe pflegt man die betreffenden Pflanzentheile mit Wasser zu extrahiren, den filtrirten Auszug mit neutralem oder Basisch-Bleiacetat zu fällen und den hierdurch erzielten Niederschlag nach sorgfältigem Auswaschen mit Wasser, durch Schwefelwasserstoff unter Wasser zu zersetzen.

Ueber die Constitution der Gerbstoffe ist nur wenig bekannt und ist daher zur Zeit weder eine exacte Definition des „Gerbstoffbegriffes", noch eine scharfe Classification der Gerbstoffe[1]) selbst, möglich. Da viele Gerbstoffe, die Glucotannoide, beim Kochen mit verdünnten Mineralsäuren neben anderen Spaltungsproducten Zucker liefern, so hat man sie häufig direct zu den Glycosiden (s. dort) gezählt oder, sie wenigstens in nahe Be-

[1]) Eine solche wurde von L. Brämer, H. Trimble, H. Kunz-Krause u. A. versucht.

ziehung zu letzterer Classe von Verbindungen gebracht. Die Thatsache dieser Zuckerbildung ist jedoch allein nicht ausreichend, um die Gerbstoffe als Glycoside zu kennzeichnen, um so weniger, als es bisher nicht bewiesen ist, dass jener Zucker darin schon präformirt, bezüglich in der ätherartigen Bindungsweise wie in den echten Glycosiden darin enthalten ist. Ferner sind die echten Glycoside sämmtlich krystallisirbar, wogegen die Gerbstoffe nur amorph sind. Zwar scheint der aus den Gerbstoffen abscheidbare Zucker in den meisten Fällen Traubenzucker zu sein, jedoch findet die Abspaltung desselben häufig nicht mit der Leichtigkeit und Schnelligkeit statt, wie dies bei den echten Glycosiden der Fall ist. Bei der Mehrzahl der Gerbstoffe bedarf es zur Abspaltung von Zucker eines so anhaltenden Kochens mit verdünnten Mineralsäuren, dass bereits ein Theil desselben durch diese Behandlungsweise in weitere Zersetzungsproducte übergeführt wird. Ob die Gerbstoffe, entsprechend der Vermuthung von Hlasiwetz, als ätherartige Abkömmlinge des Dextrins oder der Gummiarten aufzufassen sind, ähnlich wie sich die echten Glycoside (s. dort) von Traubenzucker ableiten, mag dahingestellt bleiben. Da ein Theil der Gerbstoffe, bezw. deren Spaltungsproducte, die Phlobaphene, beim Schmelzen mit Kalihydrat als Spaltungsproduct Phloroglucin, ein anderer Theil Pyrogallol, bezw. Brenzcatechin, neben Protocatechusäure liefert, so hat man die Gerbstoffe auch als Abkömmlinge dieser Phenole, bezw. dieser Phenolsäure angesprochen.

Die Gerbstoffe finden zum Theil eine ausgedehnte technische Verwendung zum Gerben thierischer Häute, d. h. zur Herstellung des Leders.

Die thierische Haut besitzt im frischen Zustande vermöge ihres Gehaltes an leimgebendem Gewebe die Eigenschaft, feucht rasch zu faulen und getrocknet hart und spröde zu werden. Das Gerben der thierischen Haut, bezüglich die Lederfabrikation, bezweckt einestheils, die Neigung der Haut zur Fäulniss aufzuheben, anderentheils, unbeschadet ihrer Biegsamkeit und Geschmeidigkeit, sie widerstandsfähig gegen Wasser etc. zu machen. Diese Umwandlung der Haut in Leder kann auf verschiedene Weise bewirkt werden. Je nach der Art der Gerbmaterialien und der Methode des Gerbens unterscheidet man roth- oder lohgares Leder, weiss- oder alaungares Leder, und sämisch- oder fettgares Leder.

Die Roth- oder Lohgerberei, welche sich mit der Umwandlung der von den übrigen Theilen des Felles befreiten, für die Lederbildung allein tauglichen Lederhaut (Corium) in roth- oder lohgares Leder beschäftigt, verwendet als Gerbmaterial gerbstoffhaltige Vegetabilien (Eichen- und Fichtenrinde, Quebracho, Sumach etc.), mit deren Gerbstoff sie die Hautfaser wiederholt, und zwar längere Zeit vollständig imprägnirt. Ob das hierbei gebildete Leder als eine chemische Verbindung von thierischer Haut mit Gerbstoff aufzufassen ist (Séguin), oder ob dasselbe nur als Haut zu definiren ist, welche ihre Geschmeidigkeit dadurch bewahrte, dass ihre Fasern durch Imprägnirung und Umhüllung mit Gerbstoff beim Trocknen am Zusammenkleben gehindert wurden (Knapp), ist noch unentschieden.

In neuester Zeit ist versucht worden, den Gerbprocess durch Mitwirkung eines elektrischen Stromes zu beschleunigen — elektrisches Gerbverfahren —, indessen ist es vorläufig noch fraglich, ob das hierbei erzielte Leder an Qualität und Herstellungskosten dem nach der bisherigen Methode bereiteten entspricht.

In der Alaun- und Weissgerberei geschieht die Umwandlung der thierischen Lederhaut in Leder nicht durch Gerbstoff, sondern durch ein Gemisch aus Alaun und Kochsalz. Der Weissgerberei steht die praktisch vorläufig wenig angewendete Mineralgerberei nahe, bei welcher besonders

Eisenoxydsulfatlösung, bisweilen auch Chromoxydsalzlösung zur Ledererzeugung benutzt wird. Bei der Sämisch- oder Oelgerberei wird das Leder durch Imprägniren der entsprechend vorbereiteten Lederhäute mit Fett oder Thran und darauf folgendes Walken erzeugt.

Die Brauchbarkeit des Leders ergiebt sich zunächst durch die Geschmeidigkeit und die Farbe desselben, sowie durch die vollständige Gleichmässigkeit des Schnittes. Es dürfen sich auf dem Querschnitt keine hellen und dunklen Streifen, die parallel der Oberfläche laufen, zeigen; durch Befeuchten des Leders markiren sich diese Streifen noch mehr. Zur weiteren Prüfung des Leders dienen, nöthigenfalls unter Anwendung von Vergleichsobjecten, die folgenden Proben:

1. Wassergehaltsbestimmung. 10 g sehr feine Lederschnitzel sind bei 100° C. bis zum constanten Gewicht zu trocknen. Sohlenleder enthält 16,5 bis 18 Proc. Wasser. 2. Aschenbestimmung. Aus 5 g Lederschnitzel, unter schliesslicher Anwendung von etwas Ammoniumnitrat, ausführbar. Der Aschengehalt solcher Leder, die aus gut gereinigter Blösse hervorgingen, übersteigt meist 1 Proc. nicht wesentlich. Wird der Aschengehalt sehr hoch gefunden (7 bis 10 Proc.), so dass der Verdacht einer Beschwerung vorliegt, so ist die Asche einer weiteren qualitativen Prüfung zu unterwerfen und sind dann die ermittelten Beimischungen, wie Baryum-, Aluminium- und Calciumchlorid, im Leder selbst quantitativ zu bestimmen. 3. Wasserlösliche Substanzen. Aus 10 g Lederschnitzel durch wiederholtes Auslaugen mit warmem Wasser, Eindampfen der Auszüge und Trocknen des Rückstandes bei 100° C. zu ermitteln. Nach Kohnstein liefert reines Fichtensohlenleder 7,93 Proc. wasserlösliche Substanz, wovon 6,89 Proc. organischer, 1,04 Proc. anorganischer Natur (Asche) sind, reines Eichensohlenleder 5 Proc. wasserlösliche Substanz, wovon 3,96 Proc. organischer, 1,04 Proc. anorganischer Natur (Asche) sind. Von diesen wasserlöslichen Substanzen sind etwa 1,1 Proc. als Stoffe (als Traubenzucker berechnet) vorhanden, die Fehling'sche Kupferlösung reduciren. Leder, welches mit Traubenzuckerlösung imprägnirt ist, würde höhere Werthe ergeben. 4. Genügende Gerbung. Ein 1 mm dicker Lederschnitzel wird in Eisessig eingesenkt. Gutes Leder zeigt nach Eitner nach längerem, selbst monatelangem Stehen ausser einem Dunkelwerden der ganzen Masse, nicht die mindeste Veränderung im Schnitt. Mangelhaft gegerbtes Leder zeigt zunächst ein Dunkelwerden der ungaren Theile, ferner quellen die Leimsubstanzfasern auf und verwandeln sich allmälig in eine gelatinöse Masse, in der nur einzelne gröbere Fasern erkennbar sind. Letztere Erscheinung tritt um so rascher und um so vollständiger auf, je schlechter das Leder ist. 5. Widerstandsfähigeit gegen Wasser. Man bestimmt die Gewichtszunahme, die ein Stück Leder (20 bis 30 g) durch 24stündiges Liegen in Wasser erfährt, unter entsprechender Behandlung eines notorisch guten Leders der gleichen Qualität. 6. In vielen Fällen ist auch eine mikroskopische Prüfung des Leders, bisweilen auch eine Bestimmung des Fettgehaltes durch Extraction mit Aether oder Petroleumäther (im Soxhlet'schen Extractionsapparat, siehe Milch) für die Beurtheilung von Werth. Ungefettetes lohgares Leder enthält nur etwa 1 Proc. Fett.

Die Art des zur Lederbereitung angewendeten Gerbstoffes ist bei dem fertigen Leder für den Nichtfachchemiker schwer zu constatiren.

Die zur Lederbildung geeigneten Gerbstoffe, welche das Gerbmaterial der Lohgerber bilden, werden nach Wagner zuweilen auch als physiologische Gerbsäuren bezeichnet, während die zum Gerben nicht geeigneten, aber als Arzneisubstanz verwendbaren Gerbstoffe (z. B. Gallusgerbsäure, siehe

S. 1088), trotzdem sie häufig nicht pathologischen Ursprungs sind, pathologische Gerbsäuren genannt werden. Die physiologischen Gerbsäuren geben bei der Gährung und bei der Einwirkung von verdünnten Säuren keine Gallussäure und bei der trockenen Destillation kein Pyrogallol, wie solches bei dem Hauptvertreter der sogenannten pathologischen Gerbsäuren, der Gallusgerbsäure, der Fall ist (s. dort).

Die physiologischen Gerbstoffe liefern bei der trockenen Destillation meist Brenzcatechin; ihre wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid grün gefärbt: eisengrünende Gerbstoffe —. Die sogenannten pathologischen Gerbstoffe liefern bei der trockenen Destillation meist Pyrogallol; ihre wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid blauviolett gefärbt: eisenbläuende Gerbstoffe — (Watts).

Da der Werth der Gerbmaterialien ausschliesslich von der Menge der in denselben enthaltenen Gerbsäuren abhängig ist, so ist die wenigstens annähernde quantitative Bestimmung der letzteren von grosser Wichtigkeit für die Praxis. Derartige Bestimmungen werden jedoch durch den Umstand sehr erschwert, dass die in den gewöhnlichen Gerbmaterialien vorhandenen Gerbsäuren im reinen Zustande kaum bekannt sind, und dass ferner durch die Fällungsmittel von Gerbstoffen, wie Leimlösung, Metallsalze, Alkaloide etc., auch die die Gerbstoffe in den Pflanzen begleitenden fremdartigen Substanzen zum Theil mit niedergeschlagen werden. In den meisten Fällen kann es sich daher bei der Untersuchung von Gerbmaterialien nur um die Ermittelung relativer Werthe handeln, indem man das Verhalten des Untersuchungsobjectes gegen ein bestimmtes Fällungsmittel mit dem vergleicht, welches eine notorisch gute Probe des gleichartigen Materiales gegen dasselbe Fällungsmittel zeigt.

Um z. B. den Werth einer Eichenrinde als Gerbmaterial zu ermitteln, kocht man 20 bis 25 g einer richtigen Durchschnittsprobe im gepulverten Zustande eine Stunde lang mit $^3/_4$ Liter Wasser, verdünnt nach dem Erkalten auf 1 Liter und filtrirt den Auszug durch ein trockenes Filter in ein trockenes Gefäss. Zu 50 ccm des auf diese Weise erzielten Auszuges fügt man alsdann unter Umrühren aus einer Bürette so viel frisch bereiteter Gelatinelösung (5 g getrockneter Gelatine auf 1 Liter) zu, bis durch weiteren Zusatz keine Trübung mehr eintritt. Ein Zusatz von einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure oder von etwas Chlorammonium beschleunigt die Klärung der Flüssigkeit. Den gleichen Versuch führe man unter Einhaltung derselben Bedingungen mit einem Durchschnittsmuster einer notorisch guten, zu Gerbereizwecken geeigneten Eichenrinde aus und vergleiche die in beiden Fällen verbrauchte Cubikcentimeter-Zahl von Gelatinelösung.

Zu genaueren Bestimmungen des Gerbstoffes dient gewöhnlich das maassanalytische Verfahren von Löwenthal-v. Schroeder oder das gewichtsanalytische Verfahren von v. Schroeder.

Nach dem maassanalytischen Verfahren wird der in Lösung gebrachte Gerbstoff durch Chamäleonlösung von bekanntem Gehalt oxydirt, und zwar direct und nach Entfernung des Gerbstoffes durch Hautpulver. Die Differenz beider Bestimmungen ergiebt dann die Chamäleonmenge, welcher der wirklich vorhanden gewesene Gerbstoff entspricht. Zu dieser Bestimmungsmethode ist erforderlich:

1. Chamäleonlösung, 10 g $KMnO^4$ zu 6 Liter gelöst; 2. Indigolösung, 30 g Indigcarmin (trockenes indigschwefelsaures Natrium) in 3 Liter verdünnter Schwefelsäure (1 : 5) gelöst und diese Lösung mit 3 Liter Wasser verdünnt; 3. Hautpulver: muss weiss, fein-wollig sein und darf an kaltes Wasser keine Stoffe abgeben, die Chamäleonlösung reduciren (durch einen

blinden Versuch mit 3 g des Hautpulvers zu constatiren); 4. Tanninlösung, 2 g bei 100° C. getrockneten, reinsten Tannins zu 1000 ccm gelöst.

Zur Einstellung der Chamäleonlösung gegen die Indigolösung verdünnt man 20 ccm der letzteren mit 750 ccm Wasser, lässt aus einer mit Glashahn versehenen Bürette je 1 ccm der Chamäleonlösung auf einmal zufliessen und rührt nach jedem Zusatz fünf bis zehn Secunden lang stark um. Ist die Flüssigkeit nur noch hellgrün gefärbt, so lässt man vorsichtig, unter Umrühren, nur noch zwei bis drei Tropfen Chamäleonlösung auf einmal zufliessen, bis die Flüssigkeit rein goldgelb erscheint. Die Titration selbst ist in einer weissen Porcellanschale oder in einem, auf weisses Papier gestellten Becherglase auszuführen. 20 ccm Indigolösung erfordern etwa 10,7 ccm Chamäleonlösung.

Zur Titerstellung der Chamäleonlösung (als Tannin ausgedrückt) vermischt man 10 ccm obiger Tanninlösung mit 750 ccm Wasser und 20 ccm Indigolösung und titrirt diese Mischung in der gleichen Weise mit Chamäleonlösung, wie oben erörtert ist. Sind bei der Titration von 20 ccm Indigolösung a ccm, bei der Titration von 20 ccm Indigo- und 10 ccm Tanninlösung b ccm Chamäleonlösung verbraucht, so entsprechen $b - a$ ccm 10 ccm Tanninlösung = 0,02 g Tannin. Der so für 1 ccm Chamäleonlösung ermittelte Titer an Tannin ist noch mit 1,05 zur Erzielung des wahren Titers (auf Tannin, welches durch Haut fällbar ist, bezogen) zu multipliciren.

Zur Ermittelung des Gerbstoffes in einem Gerbmaterial löst man Extracte direct in heissem Wasser und filtrirt die Lösung, den Rindenhölzern etc. entzieht man dagegen den Gerbstoff durch fünfmaliges Extrahiren und Abpressen mit je 200 ccm Wasser. Der erste Auszug wird durch einstündiges Stehen mit kaltem Wasser, die übrigen vier Auszüge werden durch Erhitzen im Wasserbade bereitet. Die gemischten Auszüge sind nach dem Erkalten zu 1 Liter zu verdünnen und dann zu filtriren.

Zu einer Analyse verwende man 20 g Gerbmaterial, wenn voraussichtlich 5 bis 10 Proc. Gerbstoff in demselben enthalten sind, dagegen 10 g bei 10 bis 20 Proc., 5 g bei 20 und mehr Procent, 3 g bei 50 und mehr Procent Gerbstoff (z. B. Quebrachoextract). Die Gerbstofflösung muss einen derartigen Gehalt an Gerbstoff haben, dass 10 ccm derselben 4 bis 10 ccm Chamäleonlösung reduciren.

Zur Ermittelung des Gerbstoffgehaltes obiger Gerbstofflösungen titrirt man einestheils 10 ccm davon direct mit Chamäleonlösung (unter Zusatz von 20 ccm Indigolösung), wie oben erörtert, andererseits behandelt man 50 ccm der Gerbstofflösung in einem mit Glasstopfen verschlossenen Glas, unter öfterem Umschütteln, 18 bis 20 Stunden lang mit 3 g eingeweichtem und dann wieder gut ausgepresstem Hautpulver, filtrirt hierauf und titrirt von dem Filtrat 10 ccm abermals in obiger Weise mit Chamäleonlösung. Die Differenz des Chamäleonverbrauches wird unter Berücksichtigung des Tannintiters der Chamäleonlösung als Tannin berechnet. Die hieraus gefundenen Procente (Löwenthal'sche Procente), z. B. 10 Proc., drücken jedoch nur aus, dass der aus der untersuchten Rinde extrahirte Gerbstoff (unter obigen Bedingungen) so viel Chamäleon reducirt, wie wenn diese Rinde 10 Proc. Tannin enthielte.

Bei dem sehr empfehlenswerthen gewichtsanalytischen Gerbstoffbestimmungsverfahren dampft man 100 ccm obiger, zu 1 Liter verdünnter Gerbstofflösung in einem Platinschälchen im Wasserbade zur Trockne ein, trocknet den Rückstand bei 100° C. bis zum constanten Gewicht und wägt: Gesammtmenge der löslichen Stoffe (G) —. Hierauf äschert man diesen Verdampfungsrückstand ein und ermittelt die Aschenmenge (A). $G - A$

ergiebt dann die Menge der gelösten organischen Stoffe in 100 ccm Gerbstofflösung (*O*).

Hierauf digerirt man 200 ccm der Gerbstofflösung eine Stunde lang mit 10 g Hautpulver unter häufigem Umschwenken, presst die Masse alsdann durch ein Leinenfilter ab und behandelt das Filtrat noch 24 Stunden lang mit 4 g Hautpulver. Von der filtrirten Flüssigkeit werden hierauf 100 ccm im Wasserbade verdampft, der Rückstand bei 100° C. bis zum constanten Gewicht getrocknet und gewogen. Alsdann äschert man denselben ein und zieht das Gewicht der Asche davon ab. Auf diese Weise ergiebt sich die Menge der in 100 ccm Gerbstofflösung enthaltenen Nichtgerbstoffe (*N*). Hiervon ist jedoch noch die geringe Menge der aus dem Hautpulver gelösten organischen Stoffe, die durch einen directen, unter den gleichen Bedingungen auszuführenden Versuch zu ermitteln ist, in Abzug zu bringen. Die Menge des in 100 ccm Gerbstofflösung enthaltenen wirklichen Gerbstoffes ergiebt sich schliesslich als $O - N$.

Ueber die gewichtsanalytische Bestimmung des Gerbstoffes siehe auch unter Theegerbsäure.

Eichenrindengerbsäure: $C^{17}H^{16}O^{9}$ (Etti), $C^{14}H^{14}O^{7}$ (Löwe), $C^{19}H^{16}O^{10}$ (Böttinger). Die in der Eichenrinde neben Eichenroth, Quercit, Lävulin, Traubenzucker, Gallussäure, Essigsäure, Harz und anderen Stoffen enthaltene Gerbsäure bildet ein amorphes gelbbraunes oder röthlichweisses Pulver, welches in Wasser und Alkohol leicht löslich ist. Zur Darstellung derselben erschöpft man gepulverte Eichenrinde mit Alkohol von 90 Proc., verdunstet diesen Auszug zum Syrup, löst letzteren in der zehnfachen Menge Wasser und scheidet durch Zusatz von Chlornatrium das Eichenrindenroth ab. Das Filtrat wird hierauf zunächst durch Ausschütteln mit Aether von Gallussäure befreit und alsdann die Eichenrindengerbsäure durch Ausschütteln mit Essigäther extrahirt (Löwe). Brom scheidet aus der wässerigen Lösung der Eichenrindengerbsäure gelbe, in kaltem Wasser schwer lösliche Flocken eines Dibromsubstitutionsproducts aus. Durch Eisenchlorid wird sie tief schwarz gefärbt. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure liefert die Eichenrindengerbsäure nach Böttinger Traubenzucker und Eichenrindenroth (Eichenrindenphlobaphen): $C^{38}H^{26}O^{17}$, ein rothbraunes, amorphes Pulver, welches in Wasser, Alkohol und Aether unlöslich ist. Von ätzenden Alkalien wird das Eichenrindenroth mit rothbrauner Farbe gelöst. Mit Kalihydrat geschmolzen, liefert es Essigsäure, Protocatechusäure und Phloroglucin (?). Die Beziehungen, welche zwischen dem Eichenrindenroth und der Eichenrindengerbsäure obwalten, sind noch nicht sicher bekannt, ebenso ist es bisher unentschieden, ob die Eichenrindengerbsäure als ein Glycosid zu betrachten ist oder nicht. (Nach Etti und Löwe ist sie kein Glycosid.)

Als *Plumbum tannicum pultiforme* wird die Bleiverbindung der Eichenrindengerbsäure arzneilich angewendet. Zur Darstellung derselben wird die colirte Abkochung von 8 Thln. Eichenrinde mit 40 Thln. Wasser durch Bleiessig (etwa 4 Thle.) gefällt, der etwa 12 Thle. betragende Niederschlag nach dem Absetzen auf einem Colatorium gesammelt und nach sorgfältigem Abtropfen mit einem Theil Alkohol von 90 Proc. vermischt. Als *Plumbum tannicum siccum* wird der ausgewaschene, bei 25 bis 30° C. getrocknete Niederschlag bezeichnet, welcher bei der Fällung von 10 Thln. Bleiessig, die zuvor mit 50 Thln. Wasser verdünnt sind, mit Tanninlösung (aus etwa 4 Thln. bereitet) resultirt. Graugelbes Pulver.

Eichenholzgerbsäure: $C^{15}H^{16}O^{11} + 2H^{2}O$ (Böttinger), die Gerbsäure des Eichenholzes, bildet ein gelbbraunes, in Wasser leicht lösliches, hygroskopisches Pulver. Die wässerige Lösung wird durch Brom, zum Unter-

schied von der Eichenrindengerbsäure, nicht gefällt. Eisenchlorid ruft eine blauviolette Färbung hervor. Durch mehrstündiges Erhitzen mit Essigsäureanhydrid geht die Eichenholzgerbsäure in eine grauweisse, amorphe, in Wasser unlösliche Pentacetylverbindung, die Aceteichenholzgerbsäure: $C^{15}H^{7}(C^{2}H^{3}O)^{5}O^{9}$, über.

Der Eichenrindengerbsäure sehr ähnlich ist die in der Weidenrinde enthaltene Weidengerbsäure, welche mit Eisenchloridlösung eine blauschwarze Fällung liefert.

Fichtenrindengerbsäure: $C^{21}H^{20}O^{10}$, liefert beim Kochen mit Salzsäure Fichtenroth: $C^{42}H^{34}O^{17}$. Brom ruft eine Fällung hervor: $C^{21}H^{14}Br^{6}O^{10}$ (Böttinger).

Hemlockgerbsäure: $C^{20}H^{18}O^{10}$, die Gerbsäure der Rinde von *Abies canadensis*, liefert beim Kochen mit Salzsäure Hemlockroth: $C^{40}H^{30}O^{17}$, durch Einwirkung von Brom Tetrabromhemlockgerbsäure: $C^{20}H^{14}Br^{4}O^{10}$ (Böttinger).

Die von Kawalier und Rochleder untersuchten Gerbsäuren der Kiefernrinde und der Kiefernnadeln, die Pinicortannsäure, Cortepinitannsäure, Tannecortepinsäure, Pinitannsäure, Oxypinotannsäure, Tannopinsäure, Ceropinsäure etc., ebenso die Gerbsäure der Blätter von *Ledum palustre,* die Leditannsäure, nach Rochleder identisch mit dem Gerbstoff der Rosskastanie, sind nur höchst unvollkommen bekannt.

Chinagerbsäure: $C^{14}H^{16}O^{9}$ (Schwarz). Die in der Mehrzahl der Chinarinden enthaltene Chinagerbsäure bildet ein hellgelbes, zerreibliches, hygroskopisches Pulver von herbem Geschmack. Sie löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether, färbt Eisenoxydsalze grün, fällt Leim-, Eiweiss-, Stärke- und Brechweinsteinlösung und wird durch verdünnte Säuren in Glycose und Chinaroth gespalten. Das Chinaroth: $C^{28}H^{22}O^{14}$ (Rembold), welches vorzugsweise die Farbe der rothen und braunen Chinarinden bedingt, ist ein rothbraunes, in Wasser kaum lösliches Pulver. Alkohol, Salmiakgeist, sowie Kali- oder Natronlauge lösen dasselbe mit rothbrauner Farbe auf. Schmelzendes Kalihydrat erzeugt daraus im Wesentlichen Protocatechusäure. Dem Chinaroth verwandt scheint das Chinaphlobaphen der gelben Chinarinden und das Lignoïn der Huanuco-Chinarinde zu sein.

Chinovagerbsäure: $C^{28}H^{36}O^{16}$ (Hlasiwetz), ist die Gerbsäure der als *China nova* bezeichneten Rinde. Sie bildet eine bernsteingelbe, zerreibliche Masse von herbem Geschmack, welche leicht in Wasser und Alkohol, nicht in Aether löslich ist. Sie färbt Eisenoxydsalze dunkelgrün, fällt aber Leimlösung nicht. Beim Kochen mit verdünnten Säuren wird sie gespalten in Traubenzucker und Chinovaroth: $C^{24}H^{24}O^{10}$ (Hlasiwetz). Letzteres findet sich auch bereits fertig gebildet in der *China nova* vor. Es ist eine fast schwarze, harzartige, in Wasser unlösliche, in Alkohol, Aether und Ammoniak lösliche Masse.

Ratanhiagerbsäure, die Gerbsäure der Ratanhiawurzel (von *Krameria triandra*), ist eine röthliche, amorphe Masse, die durch Kochen mit verdünnten Säuren in Traubenzucker und Ratanhiaroth: $C^{26}H^{22}O^{11}$ (Grabowski), $C^{20}H^{20}O^{9}$ (Raabe), gespalten wird. Ihre Lösung wird durch Eisenchlorid dunkelgrün gefärbt. Mit Kalihydrat geschmolzen, liefert das Ratanhiaroth Phloroglucin und Protocatechusäure.

Filixgerbsäure, die Gerbsäure der Farrenkrautwurzel (von *Aspidium Filix mas*), ist der Chinagerbsäure ähnlich. Ihre Lösung wird durch Eisenchlorid olivengrün gefärbt. Verdünnte Säuren spalten sie in Traubenzucker und Filixroth: $C^{26}H^{18}O^{12}$ (Malin). Ausser 0,04 Proc. ätherischen Oeles,

Fetten, Harzen und anderen bisher wenig charakterisirten Stoffen enthält die Filixwurzel Filicin, Aspidol (s. dort) und andere Verbindungen.

Nach R. Reich kommt der Filixgerbsäure die Formel $C^{82}H^{72}N^2O^{36} + 2H^2O$ zu.

Das ätherische Filixöl ist ein hellgelbes, filixartig riechendes Liquidum von 0,85 bis 0,86 specif. Gewicht bei 15° C. Dasselbe enthält freie Fettsäuren, unter denen Buttersäure vorherrscht, sowie Ester der Fettsäurereihe des Hexyl- und Octylalkohols (Ehrenberg).

Granatgerbsäure: $C^{20}H^{16}O^{13}$ (Rembold), ist neben Gallussäure in der Wurzelrinde von *Punica Granatum* enthalten. Sie bildet eine bräunlichgelbe, adstringirend schmeckende Masse, welche löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Aether ist. Mit Eisenchloridlösung liefert sie einen tief schwarzen Niederschlag. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wird sie in Ellagsäure (s. S. 1094) und Traubenzucker gespalten.

Caffeegerbsäure: nach Hlasiwetz $C^{15}H^{18}O^8$ nach Cazeneuve und Haddon $C^{21}H^{28}O^{14}$ (Chlorogensäure), findet sich in den Blättern und Samen des Caffeebaumes (Pfaff, Rochleder, Stenhouse, Hlasiwetz), in dem Kraut von *Scrophularia nodosa* (Koch), in den Blättern von *Ilex paraguayensis* (Stenhouse, Kunz-Krause), sowie nach Rochleder und Hlasiwetz auch in der Caincawurzel (von *Chiococca racemosa*). Sie ist eine gummiartige, adstringirend schmeckende, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Masse, welche Eisenoxydsalzlösung grün färbt und Eisenoxydulsalzlösung auf Zusatz von Ammoniak schwarz fällt. An der Luft, besonders bei Gegenwart von etwas Ammoniak, verändert sich die Caffeegerbsäure leicht; sie löst sich alsdann mit grünlicher oder bläulicher Farbe in Folge der Bildung von wenig charakterisirten, als Viridinsäure, Caffeansäure oder Coerulinsäure bezeichneten Verbindungen. Beim Erwärmen mit essigsauremPhenylhydrazin geht die Caffeegerbsäure in ein in Alkohol schwer lösliches, in gelben Nadeln krystallisirendes Osazon vom Schmelzp. 180° C. über (Cazeneuve, Haddon). Beim Kochen mit Kalilauge wird sie in Caffeesäure (siehe S. 1105) und Traubenzucker (?), bezüglich dessen Zersetzungsproducte, verwandelt. Beim Schmelzen mit Kalihydrat wird Protocatechusäure gebildet.

Theegerbsäure. Die in dem chinesischen Thee neben Quercetin: $C^{15}H^{10}O^7$, und Gallussäure (Boheasäure) vorhandene Gerbsäure ist mit der Gallusgerbsäure identisch (Hilger, Tretzel).

Zur Bestimmung der Gerbsäure in den Theeblättern extrahirt man nach Eder 2 g einer guten Durchschnittsprobe wenigstens dreimal mit je 100 ccm Wasser eine halbe bis eine Stunde lang im Wasserbade, erhitzt alsdann die gesammten, filtrirten Auszüge bis nahe zum Sieden, wobei sich der etwa gebildete Niederschlag von gerbsaurem Coffeïn wieder löst, und fügt hierauf 25 bis 30 ccm einer Lösung von Kupferacetat (1 : 20) zu. Der sofort entstehende flockige, braune Niederschlag von gerbsaurem Kupferoxyd ist sodann auf einem Filter zu sammeln, mit heissem Wasser auszuwaschen, zu trocknen und in einem Porcellantiegel zu glühen. Nach dem Erkalten werde der Tiegelinhalt mit Salpetersäure befeuchtet, abermals geglüht und nach dem Erkalten im Exsiccator als Kupferoxyd: CuO, gewogen. Anstatt den geglühten Kupferniederschlag mit Salpetersäure in Kupferoxyd überzuführen, kann man denselben auch durch Glühen im Wasserstoffstrom in metallisches Kupfer überführen und letzteres nach dem Erkalten im Wasserstoffstrom zur Wägung bringen. 1 g Kupferoxyd = 0,798 g Kupfer entsprechen 1,3061 g Gerbstoff [1]).

[1]) Der Durchschnittsgehalt an Gerbstoff etc. beträgt im guten schwarzen (a) und grünen Thee (b):

Die Bestimmung des Gerbstoffes im Thee kann auch, unter Anwendung von 10 g, nach der maassanalytischen Methode von Löwenthal-v. Schroeder oder nach der gewichtsanalytischen Methode von v. Schroeder (s. S. 1309 u. f.) zur Ausführung gelangen.

	Wasser	Coffeïn	Gerbstoff	Extract	Asche
a)	10 bis 12	1,3 bis 3,5	10,0	38,7	5,6
b)	10 „ 12	1,3 „ 3,5	12,4	41,3	5,7

Die Bestimmung des Wassergehaltes geschieht durch Trocknen bei 100°, die des Extractgehaltes durch öfteres Aufbrühen (bis zur Farblosigkeit der Auszüge) von 5 g

Fig. 98.

Spicularzellen von Thea, 300fache Vergrösserung (aus dem Parenchym eines älteren Blattes). *a* Querschnitt, *b* Längsschnitt.

Thee mit kochendem Wasser, Filtriren der heissen Auszüge nach je halbstündigem Stehen, Eindampfen in einem gewogenen Schälchen und Wägen des Rückstandes, nach

Fig. 99.

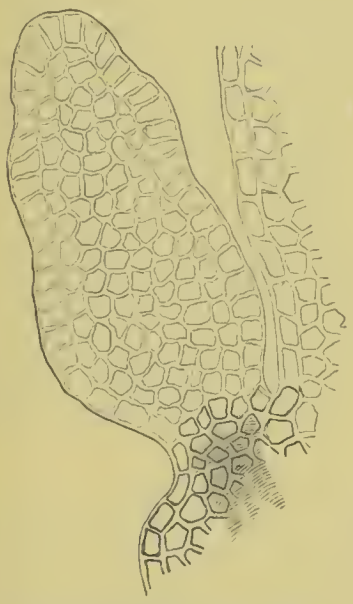
Blätter von *Thea chinensis L. var. Bohea* *). *a* Knospenzustand, *b c d e* weiter entwickelt.

*) Die Abbildungen der Theeblätter etc. sind auf Veranlassung des Verfassers von Herrn Apotheker Dr. Adolf Meyer für dieses Lehrbuch nach der Natur gezeichnet worden.

Das in einer Menge von 0,006 Proc. in den frisch fermentirten Theeblättern enthaltene Theeöl besitzt ein specif. Gewicht von 0,866 bei 26° C.; dasselbe enthält nach van Romburgh einen bei 153 bis 154° C. siedenden, fuselartig riechenden Alkohol $C^6H^{12}O$ und Salicylsäure-Methyläther.

dem Trocknen bei 100° C. Derselbe soll im Minimum 30 Proc. betragen. Bei zahlreichen Extractbestimmungen, die Verfasser von guten Handelssorten in obiger Weise ausführen liess, wurden jedoch, mit Ausnahme von einigen Originalproben, nur 25 bis 28 Proc. Extract gefunden. Die Extractbestimmung kann auch indirect ausgeführt werden, indem man die extrahirten Blätter wieder bei 100° C. trocknet und die Differenz im Gewicht, nach Abzug des entsprechenden Wassergehaltes der ursprünglichen Theeblätter, als Extract berechnet. Die Theeasche sei zur Hälfte in Wasser löslich und enthalte nur geringe Mengen Eisen. Ueber die Bestimmung des Coffeïns siehe dort; über den Nachweis von Catechu siehe unten, über den des Campechenholzextracts siehe unter Haematoxylin.

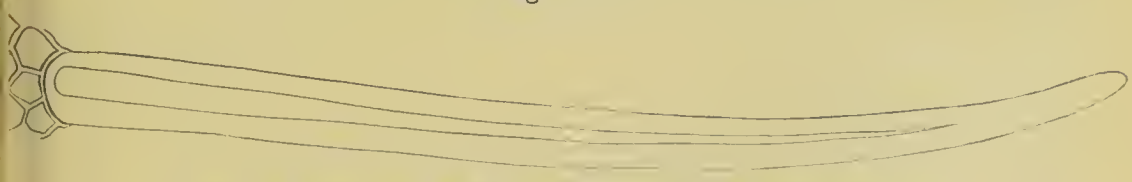
Fig. 100.



Zotte eines Blattzahns, 300fache Vergrösserung. (Junges Blatt von Peccothee.)

Blätter von *Thea chinensis L. var. viridis*. *a* kaum entfaltet, *b* halb ausgewachsen, *c* vollständig ausgebildet.

Fig. 101.



Haar des Blattes von Thea (kleines Exemplar), Vergrösserung 300.

Die Hauptverfälschung des Thees besteht in einem Zusatz von bereits extrahirten und wieder getrockneten Theeblättern, sowie von anderen gerbstoffhaltigen Blättern, wie von Weiden, Pappeln, Erdbeeren, *Epilobium angustifolium*, Schlehen, Rosen, Eschen etc. Estere Verfälschung kennzeichnet sich durch geringen Extract-,

Moringerbsäure: $C^{13}H^{10}O^6 + H^2O$ (Hlasiwetz), $C^{15}H^{12}O^8$ (Löwe), Maclurin, findet sich, begleitet von Morin (siehe dort), im Gelbholz, dem Stammholz der in Westindien heimischen *Morus tinctoria* s. *Maclura tinctoria*. Der kochend bereitete wässerige Auszug des Gelbholzes scheidet beim Abkühlen zunächst das schwer lösliche Morin ab, während das leicht lösliche Maclurin aufgelöst bleibt. Letzteres wird durch Eindampfen der von dem Morin getrennten Flüssigkeit, Versetzen derselben mit Salzsäure und Umkrystallisiren des sich abscheidenden gelben Niederschlages aus Salzsäure enthaltendem Wasser gewonnen. Die Moringerbsäure bildet im vollkommen reinen Zustande ein hellgelbes, krystallinisches Pulver von süsslichem, adstringirendem Geschmack. Sie löst sich leicht in heissem Wasser, sowie in Alkohol und Aether. Die wässerige Lösung fällt Eisenoxydsalze schwarzgrün. Schmelzendes Kalihydrat spaltet die Moringerbsäure in Phloroglucin und Protocatechusäure. Die gleiche Zersetzung findet beim Kochen mit starker Kalilauge, sowie beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure auf 120° C. statt. Bei der trockenen Destillation derselben bildet sich Brenzcatechin und Phenol. Durch Reduction mit Zink und Schwefelsäure geht das Maclurin in Phloroglucin und das farblose, flimmernde Kryställchen bildende, wenig beständige Machromin: $C^{14}H^{10}O^5 + 3\,H^2O$ (?), über, welches wenig in Wasser und Alkohol, leichter in Aether löslich ist. Die heiss bereitete wässerige Lösung des Machromins färbt sich an der Luft blau. Eisenchlorid ruft in der verdünnten alkoholischen Lösung des Machromins zunächst eine violette, später blaue Färbung hervor.

Das Gelbholzextract findet Verwendung in der Färberei.

Kastaniengerbsäure: $C^{26}H^{24}O^{12}$ (?), ist in der Rinde der Wurzel, des Stammes, der Aeste, der Fruchtschalen, sowie der Deckblätter der Blatt- und Blüthenknospen von *Aesculus hippocastanum* enthalten (Rochleder). Sie bildet ein fast farbloses, adstringirend schmeckendes, in Wasser, Alkohol und Aether lösliches Pulver, dessen Lösung durch Eisenchlorid grün gefärbt wird. Beim Kochen der alkoholischen Lösung mit Salzsäure scheiden sich rothe Flocken von Kastanienroth: $C^{26}H^{22}O^{11}$ (?), ab, die beim Schmelzen mit Kalihydrat Phloroglucin und Protocatechusäure liefern.

Mit der Kastaniengerbsäure soll nach Rochleder identisch sein der Gerbstoff der Wurzelrinde des Apfelbaumes, der Nadeln von *Abies pectinata* und der Blätter von *Ledum palustre*.

Gerbstoff- und Coffeïngehalt, letztere, nach dem Aufweichen in warmem Wasser, durch die Form. Die ausgewachsenen Theeblätter charakterisiren sich ferner durch die eigenthümlichen, dickwandigen Spicularzellen (Fig. 98 a. S. 1314), welche sich im Parenchym nahe den Mittel- und stärkeren Seitenrippen befinden. Diese Spicularzellen fehlen den jüngeren Blättern, welche die feinen Pecco- und Imperialsorten bilden. Bei letzteren sind die stets wohl erhaltenen Zotten der Blattzähne (Fig. 100 a. v. S.) und die zahlreichen, eigenthümlichen Haare (Fig. 101 a. v. S.) für die Erkennung von Bedeutung. Die Spicularzellen werden durch Aufweichen der Theeblätter in verdünnter Kalilauge sichtbar gemacht.

Auch Färbungen des Thees mit Berlinerblau, Curcuma und Indigo, Graphit, Campechenholzextract etc. kommmen bisweilen vor.

Die Gegenwart von Catechu macht sich in dem Thee zunächst durch den Geschmack und die mehr oder minder rothbraune Färbung des heissen wässerigen Auszuges bemerkbar; echter Thee liefert unter den gleichen Bedingungen einen weit weniger gefärbten, nur gelblichen oder bräunlichgelben Aufguss. Der heiss bereitete wässerige Auszug des echten Thees erleidet ferner durch Bleiacetat eine schmutziggelbe, catechuhaltiger dagegen eine rothbraune Fällung. Man benutze hierzu ein Vergleichsobject von notorisch gutem Thee.

Fraxinusgerbsäure: $C^{26}H^{32}O^{14}$, findet sich in den Blättern von *Fraxinus excelsior* (Gintl, Reinitzer). Sie bildet eine gelbbraune, hygroskopische, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Masse, die durch Säuren aus ihrer wässerigen Lösung gefällt wird. Eisenchlorid bewirkt eine dunkelgrüne, auf Zusatz von Soda roth werdende Färbung. Mit Braunstein und Schwefelsäure oxydirt, liefert die Fraxinusgerbsäure Chinon. Sie reducirt Fehling'sche Kupferlösung.

Quebrachogerbsäure: $C^{26}H^{28}O^{10}$ (?), die Gerbsäure des Holzes von *Quebracho colorado*, liefert bei der trockenen Destillation Brenzcatechin, beim Schmelzen mit Kalihydrat Phloroglucin und Protocatechusäure (Arata). Dient im ausgedehnten Maasse in der Gerberei.

Die Gerbstoffe der Mimosarinde, der Manglerinde, der Chestnutoakrinde und mancher anderer, in der Gerberei verwendeter Rinden sind bisher nicht näher bekannt. Das Gleiche gilt von den als Bablah bezeichneten Hülsenfrüchten verschiedener Acaciaarten, die auch zum Gerben und Schwarzfärben benutzt werden.

Der Erlenholzgerbstoff: $C^{27}H^{28}O^{11}$, aus dem Holz von *Alnus glutinosa* darstellbar, ist eine rothbraune, in kochendem Wasser und in verdünntem Alkohol leicht lösliche Masse. Giebt mit Eisenchlorid eine schmutzig grüne Färbung. Durch Kochen mit verdünnten Säuren wird Erlenroth: $C^{23}H^{22}O^{8}$, und Traubenzucker gebildet. Liefert bei der trockenen Destillation Brenzcatechin und beim Schmelzen mit Kalihydrat Phloroglucin und Protocatechusäure (Dreykorn, Reichard).

Tormentillgerbsäure: $C^{26}H^{22}O^{11}$ (Rembold), findet sich neben geringen Mengen von Ellagsäure und viel Chinovasäure in der Wurzel von *Potentilla tormentilla*. Sie ist eine amorphe, gelblichröthliche, in Wasser leicht lösliche Masse, welche durch verdünnte Säuren in Tormentillroth und Zucker gespalten wird. Ihre Lösung wird durch Eisenchlorid grün gefärbt.

Hopfengerbsäure: $C^{25}H^{24}O^{13}$ (Etti). Die Gerbsäure der Hopfenzapfen bildet ein rehfarbiges, in Wasser, verdünntem Alkohol und Essigäther leicht lösliches Pulver. Die wässerige Lösung fällt Eiweiss, macht Leimlösung opalisirend, ohne jedoch eine Fällung zu verursachen, und färbt sich mit Eisenchlorid dunkelgrün. Beim Kochen mit verdünnten Säuren spaltet sie sich in amorphes, zimmtbraun gefärbtes Hopfenroth: $C^{19}H^{14}O^{8}$, und Traubenzucker. Das Hopfenroth wird durch schmelzendes Kalihydrat in Phloroglucin und Protocatechusäure übergeführt.

Ipecacuanhasäure: $C^{14}H^{18}O^{7}$ (Willigk), der Wurzel von *Cephaëlis Ipecacuanha*, wurde von Pelletier für Gallusgerbsäure, bezw. Gallussäure gehalten. Röthlichbraune, amorphe, hygroskopische Masse, deren wässerige Lösungen durch Eisenoxydsalze grün, bei Zusatz von Ammoniak, schwarz gefärbt werden.

Rheumgerbsäure: $C^{26}H^{26}O^{14}$ (Kubly), der Rhabarberwurzel ist ein gelbbraunes Pulver, dessen Lösung Leimlösung fällt und mit Eisenchlorid einen schwarzgrünen Niederschlag liefert. Beim Kochen mit verdünnten Säuren entsteht gährungsfähiger Zucker und schwer lösliche Rheumsäure: $C^{20}H^{16}O^{6}$.

Hamamelisgerbstoffe. Die Rinde von *Hamamelis virginica* enthält neben einem Aether des Phytosterins (s. S. 684), Gallussäure, Traubenzucker, Hamamelitannin und Glycosidgerbstoff (F. Grüttner).

Das Hamamelitannin: $C^{14}H^{14}O^{9} + 5\,H^{2}O$, bezw. $2^{1}/_{2}\,H^{2}O$, bildet eine harte, farblose, aus zu Kugeln vereinigten Nadeln bestehende, krystallinische

Masse, die leicht in heissem, schwerer in kaltem Wasser löslich ist. Alkohol, Aether und Aceton lösen bei gewöhnlicher Temperatur nur wenig davon auf. Eiweiss-, Leim- und Alkaloidlösungen werden durch dieselbe gefällt. Unter Umständen resultirt das Hamamelitannin nur in amorpher Form. Rechtsdrehend. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure liefert das Hamamelitannin Gallussäure, neben anderen, auf Fehling'sche Kupferlösung reducirend wirkenden Stoffen. Auch der amorphe, rothbraune Glycosidgerbstoff liefert beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure Gallussäure, neben rechtsdrehendem Zucker und anderen Körpern.

Ueber das Nucitannin, welches sich nach Phipson neben Ellagsäure und Gallussäure in den Wallnussschalen finden soll, ebenso wie über die Callutannsäure des Haidekrautes, nach Rochleder $C^{14}H^{14}O^{9}$, die Rhodotannsäure der Blätter von *Rhododendron ferrugineum*, nach Schwarz $C^{14}H^{12}O^{7}$, die Asportannsäure des Waldmeisters, nach Schwarz $C^{14}H^{18}O^{9}$, die Tanacetumgerbsäure des Krautes und der Blüthen von *Tanacetum vulgare*, nach Leppig beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure Catechin liefernd, und viele andere Gerbstoffe ist bisher nichts Zuverlässiges bekannt.

Ueber Catechugerbsäure und über Kinogerbsäure s. S. 1293 u. f., über Gallusgerbsäure s. S. 1098, über Dividivigerbsäure s. S. 1095.

K. Flechtensäuren.

Von den Säuren, welche in den Flechtenarten vorkommen, den sogenannten Flechtensäuren, sind bereits S. 490 die Roccellsäure: $C^{17}H^{32}O^{4}$, und S. 1085 die Orsellinsäure: $C^{8}H^{8}O^{4}$, erwähnt worden. Im Nachstehenden sollen noch einige andere derartige Säuren, die ihrer chemischen Constitution nach zu den aromatischen Verbindungen zählen, eine kurze Besprechung finden. Diese Flechtensäuren lassen sich den betreffenden Flechten durch Aether, Chloroform oder Benzol entziehen.

Lecanorsäure: $C^{16}H^{14}O^{7} + H^{2}O$ (Orsellsäure, Diorsellinsäure), findet sich in mehreren Flechten der Gattungen *Roccella*, *Lecanora, Parmelia* und *Urceolaria* (namentlich *R. tinctoria*), denen sie durch Extrahiren mit Aether entzogen wird. Sie krystallisirt in farb-, geruch- und geschmacklosen, (wasserfrei) bei 166° C. schmelzenden Nadeln, welche in Wasser fast unlöslich sind. Beim Kochen mit Wasser, Eisessig oder ätzenden Alkalien wird sie in 2 Mol. Orsellinsäure: $C^{8}H^{8}O^{4}$ (s. S. 1085), zerlegt. Bei der trockenen Destillation liefert sie Orcin (s. S. 1012). Eisenchlorid und auch wenig Chlorkalklösung färben die weingeistige Lösung der Lecanorsäure, ebenso wie die der Orsellinsäure, dunkel purpurroth (Schunck, Stenhouse, Rochleder, O. Hesse, W. Zopf).

Erythrin: $C^{20}H^{22}O^{10} + H^{2}O$ (Erythrinsäure, Diorsellinsäure-Erythritäther), ist in *Roccella fuciformis s. Montagneï* und vielleicht auch noch in einigen anderen Flechten enthalten, welchen es durch Extraction mit kalter Kalkmilch oder mit Aether entzogen wird. Das Erythrin krystallisirt in sternförmig gruppirten, geruch- und geschmacklosen Nadeln, welche in kaltem Wasser fast unlöslich sind. Wasserfrei schmilzt das Erythrin bei 148° C. Beim Kochen mit Wasser zerfällt es in Orsellinsäure (s. S. 1085) und Pikroerythrin: $C^{12}H^{16}O^{7} + H^{2}O$ (Orsellinsäure-Erythritäther), welches bei anhaltendem Kochen weiter in Erythrit: $C^{4}H^{10}O^{4}$, und Orsellinsäure: $C^{8}H^{8}O^{4}$, gespalten wird. Eisenchlorid und auch wenig Chlorkalklösung färben die

alkoholische Lösung des Erythrins purpurroth (Heeren, Schunck, Stenhouse, Strecker, O. Hesse, de Luynes).

Oxyroccellsäure: $C^{17}H^{32}O^{5}$, ist nach O. Hesse neben Erythrin in *Roccella Montagneï* etc. enthalten. Sie bildet fettig anzufühlende, farblose, bei 128° C. schmelzende Blättchen oder Nadeln, die leicht in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform löslich sind. Mit Eisenchlorid und Chlorkalklösung giebt sie keine Reaction (O. Hesse).

Evernsäure: $C^{17}H^{16}O^{7}$, kommt in *Evernia Prunastri* und in *Ramalina pollinaria* vor und wird daraus durch Ausziehen mit Kalkmilch und Ausfällen mit Salzsäure gewonnen. Sie bildet kleine, weisse, bei 168° C. schmelzende Krystalle, die in kaltem Wasser unlöslich sind. Beim Kochen mit Barytwasser zerfällt sie in Everninsäure: $C^{9}H^{10}O^{4}$, und Orsellinsäure: $C^{8}H^{8}O^{4}$. Die Everninsäure krystallisirt in farblosen, bei 157° C. schmelzenden Nadeln. Ihre Lösung wird durch Eisenchlorid violett gefärbt. Beim Schmelzen mit Kalihydrat liefert sie CO^{2} und Orcin (Stenhouse, O. Hesse, W. Zopf).

Usninsäure: $C^{18}H^{16}O^{7}$, gehört zu den verbreitetsten Flechtensäuren. Sie findet sich in den verschiedenen Vertretern der Gattungen *Usnea*, *Cladonia*, *Ramalina*, *Parmelia*, *Placodium*, *Lecanora*, *Evernia*, *Biatora* und *Lecidia*, denen sie durch Aether entzogen wird (Knop, Stenhouse, Rochleder, Schwarz, Paterno, O. Hesse, W. Zopf u. A.). Die Usninsäure krystallisirt in gelben, glänzenden, bei 203° C. schmelzenden Nadeln oder Blättchen. In Wasser ist sie unlöslich, in Alkohol, selbst auch beim Kochen, schwer löslich. Eisenchlorid färbt ihre Lösung nicht. Bei der trockenen Destillation, sowie beim Kochen mit Kalilauge, liefert sie Betaorcin (s. S. 1013). Die Usninsäure kommt in einer rechtsdrehenden (aus *Usnea* und *Cladonia*) und in einer linksdrehenden (aus *Cetraria nivalis*) Form vor. Durch Vereinigung gleicher Theile derselben entsteht inactive Usninsäure, die bei 192° C. schmilzt (Widmann). Die Usninsäure vereinigt sich mit Hydroxylamin und Phenylhydrazin zu einem Oxim, bezw. Phenylhydrazon. Bei sechsstündigem Erhitzen mit Alkohol auf 150° geht die Usninsäure in die gelbweisse, bei 177° C. schmelzende Decarbousninsäure: $C^{17}H^{18}O^{6}$ (Decarbousneïn) über. Durch Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure geht die Usninsäure in Usnolsäure: $C^{18}H^{16}O^{7}$, über, welche gelbliche, bei 210° C. schmelzende Prismen bildet.

Die früher als β-Usninsäure (Cladonsäure, Cladoninsäure) bezeichnete Säure ist nur ein Gemisch aus Usninsäure und Atranorin. Die in *Usnea barbata* und *Zeora sordida* vorkommende, gelb gefärbte, bei 195° C. schmelzende Carbousninsäure: $C^{19}H^{16}O^{8}$, sowie die gelbe, bei 204° C. schmelzende Pinastrinsäure: $C^{10}H^{8}O^{3}$ (W. Zopf), der *Cetraria pinastri* sind der Usninsäure sehr ähnlich. O. Hesse bezeichnet diese auch in *Cetraria juniperina* enthaltene Säure als Chrysocetrarsäure: $C^{19}H^{14}O^{6}$ (Oxyvulpinsäure), Schmelzp. 197° C.

Vulpinsäure: $C^{19}H^{14}O^{5}$ oder $O\left\langle\begin{array}{l} C{=}C{<}\begin{array}{l}C^{6}H^{5}\\ CO.OCH^{3}\end{array} \\ | \\ C{=}C{<}\begin{array}{l}CO.OH\\ C^{6}H^{5}\end{array}\end{array}\right.$, Methylpulvinsäure, findet sich in *Cetraria* s. *Evernia vulpina*, in *Calycium chlorinum Körberi* und *Stenhamari*, in *Pulveraria chlorina*, in *Parmelia perlata*, in *Cyphelium chrysocephalum*, nicht dagegen in *Parmelia parietina*; sie kann diesen Flechten durch Extrahiren mit Schwefelkohlenstoff oder Chloroform entzogen werden. Synthetisch wird die Vulpinsäure erhalten, indem man eine Lösung von 23 g Natrium in absolutem Alkohol mit 73 g Oxalsäure-Aethyläther und

120 g Benzylcyanid: $C^6H^5.CH^2—CN$, im Wasserbade erwärmt und alsdann das gebildete Nitril $C^{18}H^{12}N^2O^2$, durch Essigsäure abscheidet. Letzteres geht durch Kochen mit Schwefelsäure von 60 Proc. in Pulvinsäureanhydrid über, welches durch Erwärmen mit einer Lösung von Kalihydrat in Methylalkohol in Vulpinsäure verwandelt wird (Volhard). Die Vulpinsäure krystallisirt in gelben, durchsichtigen, giftig wirkenden, sublimirbaren Prismen, die in Wasser und Alkohol kaum löslich sind. Sie schmilzt bei 148° C. Beim Kochen mit Barythydrat spaltet sie sich in Phenylessigsäure (s. S. 1056), Oxalsäure und Methylalkohol; beim Kochen mit Kalkmilch in Methylalkohol und Pulvinsäure: $C^{18}H^{12}O^5$; beim Kochen mit verdünnter Kalilauge in Methylalkohol, Kohlensäureanhydrid und die in farblosen, bei 154° C. schmelzenden Prismen krystallisirende Oxatolylsäure: $C^{16}H^{16}O^8$. Letztere zerfällt durch starke Kalilauge in Oxalsäure und Toluol. Durch Erhitzen auf 200° geht die Vulpinsäure unter Abspaltung von Methylalkohol in das hellgelbe, bei 220° C. schmelzende Pulvinsäureanhydrid: $C^{18}H^{10}O^4$, über, welches durch Kochen mit Kalkmilch in orangefarbene, bei 215,5° C. schmelzende Pulvinsäure: $C^{18}H^{12}O^5$, verwandelt wird (Bebert, Möller, Strecker, Spiegel, O. Hesse, W. Zopf).

Aethylpulvinsäure: $C^{20}H^{16}O^5$, findet sich nach W. Zopf in *Candelaria concolor*, in *Physcia medians* und *Callopisma vitellinum*; gelbe, bei 127,5° C. schmelzende Tafeln. In naher Beziehung zur Aethylpulvinsäure steht die Rhizocarpsäure: $C^{26}H^{20}O^6$, welche durch Kochen mit wenig Essigsäureanhydrid in erstere übergeht. Dieselbe kommt neben der farblosen, glänzenden, bei 144,5° C. schmelzenden Pleopsidsäure in *Pleopsidium chlorophanum* vor. Sie findet sich ferner in *Rhizocarpon geographicum*, *Biatora lucida*, *Catocorpus alpicolus*, *Acolium tigillare* und *Raphiospora flavovirescens*; gelbe, bei 178° C. schmelzende, rhombische Prismen (W. Zopf).

In Beziehung zur Vulpinsäure scheint auch das Calycin: $C^{18}H^{12}O^5$, der *Lepraria candelaris*, *L. chlorina*, *Callopisma vitellinum*, *Chyalolechia aurella*, *Physcia medians* und *Candelaria concolor* zu stehen; ziegelrothes, bei 242 bis 245° C. schmelzendes Krystallpulver, welches beim Kochen mit starker Kalilauge Oxalsäure und α-Toluylsäure (s. S. 1056) liefert (O. Hesse).

Atranorsäure: $C^{19}H^{18}O^8$ (Atranorin), findet sich in sehr vielen Flechten der Familien der Urceolariaceen, Parmeliaceen, Physciaceen und Cladoniaceen. Farblose, lichtbrechende, bei 196° C. schmelzende Prismen, die unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol sind (Paterno, Strecker, Stenhouse, O. Hesse, W. Zopf u. A.). Aetzalkalien und concentrirte Schwefelsäure lösen die Atranorsäure mit gelber Farbe. Eisenchlorid färbt die alkoholische Lösung purpurroth. Durch Erhitzen mit Alkohol entsteht der Aethyläther der Hämatommsäure: $C^9H^7O^5.C^2H^5$, welcher in farblosen, bei 113,5° C. schmelzenden Nadeln krystallisirt. Letztere Verbindung kommt nach W. Zopf in *Haematomma coccineum*, *Physcia caesium* und *Parmelia perlata* vor.

Wird Atranorsäure mit Eisessig auf 150° C. eine Stunde lang erhitzt, so zersetzt es sich unter CO^2-Entwickelung in Physciol und Physcianin (O. Hesse). Physciol: $C^7H^8O^3$ (Atranorinsäure), bildet farblose, bei 104,5° C. schmelzende, sublimirbare Nadeln. Physcianin: $C^{10}H^{12}O^4$ (Atrarsäure, Ceratophyllin), ein Abkömmling des Betaorcins (s. S. 1013), krystallisirt in farblosen, bei 161° C. schmelzenden Nadeln.

Zu den Flechtensäuren zählen ferner zahlreiche von Schunck, Stenhouse, O. Hesse, W. Zopf u. A. aufgefundene Verbindungen, z. B. die farblose, in Wasser schwer lösliche Parellsäure: $C^{21}H^{16}O^9$ (Psoromsäure, Zeorsäure), der *Lecanora Parella* und anderer Flechten, bei 262° C. schmel-

zend; die farblose, bei 186° C. schmelzende, beim Kochen mit Kalkmilch in CO^2 und β-Orcin (s. S. 1013) zerfallende Barbatinsäure: $C^{19}H^{20}O^7$ (Usnetinsäure), der *Usnea barbata* etc.; die farblose Lobarsäure: $C^{34}H^{32}O^{10}$, der *Parmelia saxatilis*, und die weisse, beim Erhitzen in Oxalsäure und Orcin zerfallende Patellarsäure: $C^{17}H^{20}O^{10}$, der *Patellaria scruposa*; die rubinrothe, bei 200° C. schmelzende Solorinsäure: $C^{15}H^{14}O^5$, der *Solorina crocea*; die in farblosen, seideglänzenden, bei 264° C. schmelzenden Nadeln krystallisirende Psoromsäure der *Psoroma crassum*, des *Rhizocarpon geographicum* und anderer Flechten der Familien der Cladoniaceen, Lecideen und Parmeliaceen, deren Alkalisalze roth gefärbt sind; die farblose, bei 178° C. schmelzende Nadeln bildende Coccellsäure: $C^{20}H^{22}O^7$, der *Cladonia coccifera* und anderer Cladoniaarten; die weisse, bei 200° C. schmelzende Stereocaulsäure: $(C^9H^{10}O^3)^n$, aus *Stereocaulon alpinum, Lepra chlorina, Parmelia saxatilis, Lecanora badia* etc.; die atlasglänzende, weisse, bei 132° C. schmelzende Caperatsäure: $C^{22}H^{38}O^8$, der *Parmelia caperata*; die in ziegelrothen, kleinen, bei 211° C. schmelzenden Nädeln krystallisirende Dipulvinsäure: $C^{36}H^{22}O^9$, der *Candelaria concolor*; die in farblosen, langen, bei 129° C. schmelzenden Prismen krystallisirende Divaricatsäure: $C^{22}H^{26}O^7$, der *Evernia divaricata* und *Hämatomma ventosum*; die farblose, bei 202° C. schmelzende Gyrophorsäure: $C^{18}H^{18}O^7$, verschiedener Gyrophoraarten; die Caprarsäure: $C^{24}H^{20}O^{12}$, der *Parmelia caperata, P. phylodes* und *P. perlusa*, kleine, weisse, bei 260° C. schwarz werdende Nadeln bildend, und die in den gleichen Flechten enthaltene Physodsäure: $C^{20}H^{22}O^6$ (Physodalin), in weissen, bei 191° C. schmelzenden Nadeln krystallisirend — wenig Eisenchlorid färbt die alkoholische Lösung der Caprarsäure purpurroth, die der Physodsäure blauschwarz —; die Ramalsäure: $C^{17}H^{16}O^7$, der *Ramalina pollinaria*, weisse, bei 179° C. schmelzende Nadeln bildend; die Rangiformsäure: $C^{21}H^{36}O^6$, der *Cladonia rangiformis*, in farblosen, bei 102° C. schmelzenden Blättchen krystallisirend; die Salazinsäure von *Stereocaulon salazinum* etc., welche sich in Schwefelsäure und in Aetzalkalien mit rother Farbe löst; die schwefelgelbe, bei 242° C. schmelzende Nadeln bildende Thiophansäure: $C^{12}H^6O^{12}$, der *Lecanora sordida*; die Umbilicarsäure der *Gyrophora polyphylla*, welche weisse, feine, bei 180° C. schmelzende Nadeln bildet, die sich durch Chlorkalklösung blutroth färben; die in farblosen, bei 206° C. schmelzenden Prismen krystallisirende Ventosarsäure der *Haematomma ventosum*, welche von Natronlauge mit gelber, bald in Violett übergehender Farbe gelöst wird; die Lecidsäure: $C^{24}H^{30}O^6$, feine, farblose, bei 147° C. schmelzende Nadeln bildend und das Lecidol, welches in glänzenden, farblosen, bei 93° C. schmelzenden Blättchen krystallisirt, der *Lecida cineroatra*.

Cetrarsäure, nach Schnedermann und Knop.: $C^{18}H^{16}O^8$ (Cetrarin), nach Hilger und Buchner: $C^{30}H^{30}O^{12}$, nach O. Hesse: $C^{26}H^{20}O^{12}$, kommt neben Lichenstearinsäure und Protocetrarsäure (s. unten) in der als isländisches Moos bekannten Flechte *Cetraria islandica* vor. Auch in *Cetraria fahlunensis*, *Cladina rangifera* und *Cl. silvatica* ist von W. Zopf Cetrarsäure gefunden worden. Zu ihrer Darstellung extrahirt man die Flechte mit kochendem Alkohol unter Zusatz von etwas kohlensaurem Kalium, fällt den Auszug nach dem Verdünnen mit Wasser durch Salzsäure und kocht den mit Wasser gewaschenen Niederschlag zur Entfernung der Lichenstearinsäure wiederholt mit Alkohol von 42 bis 45 Proc. aus. Die Cetrarsäure ist ein weisses, krystallinisches, bitter schmeckendes Pulver, welches fast unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol und in Aether, leicht löslich in kochendem Alkohol ist. Beim Erhitzen zersetzt sie sich.

Die Lichenstearinsäure, nach Schnedermann, Knop, Strecker:

$C^{14}H^{24}O^3$, nach Hilger und Buchner: $C^{41}H^{74}O^9(CO.OH)^2$, nach Sinnhold: $C^{19}H^{32}O^4$, nach O. Hesse: $C^{17}H^{28}O$ (Lichesterinsäure), bildet glänzende, bei 125° C. schmelzende, nicht bitter schmeckende Blättchen, die unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether sind. Beim Erkalten der Lösung in erwärmtem, verdünntem Ammoniak resultirt das Ammoniumsalz $C^{19}H^{31}(NH^4)O^4$ in dünnen, verfilzten Prismen. Bei sechsstündigem Kochen mit Kalilauge von 20 Proc. wird die Lichenstearinsäure in CO^2 und Lichesterylsäure: $C^{18}H^{34}O^3$, gespalten. Letztere krystallisirt aus Alkohol oder Eisessig in rhombischen, bei 84° C. schmelzenden Blättchen oder Prismen (Sinnhold). Nach W. Zopf kommt die Lichenstearinsäure auch in *Platysma cucullatum* vor.

Die Protocetrarsäure: $C^{30}H^{22}O^{15} + H^2O$, bildet kleine, weisse, bitter schmeckende Nadeln, welche bei 240° sich braun färben, ohne zu schmelzen. Sie ist fast in allen Lösungsmitteln schwer- oder unlöslich. Beim Erwärmen mit Aetzalkalien oder Alkalicarbonaten zerfällt sie in Fumarsäure und Cetrarsäure (O. Hesse).

Zeorin: $C^{13}H^{22}O$, und Sordidin: $C^{13}H^{10}O^3$, finden sich in *Zeora sordida*, *Z. sulfurea* und *Physcia caesea*. Das Zeorin bildet glänzende, weisse Doppelpyramiden, die bei 249° C. schmelzen und in Aetzalkalien unlöslich sind. Das Sordidin krystallisirt in farblosen, sublimirbaren, bei 180° C. schmelzenden Nadeln, die unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether sind. Zeorin kommt auch in *Haematomma coccin.*, *Placodium saxicolum* und anderen Flechten vor (Paterno, Zopf).

Als ein Homologes des Zeorins ist vielleicht das Barbatin: $C^9H^{14}O$, der *Usnea barbata* zu betrachten; farblose, bei 209° C. schmelzende Nadeln. Parmelin: $C^{16}H^{16}O^7$, neben Vulpinsäure in *Parmelia perlata* enthalten, bildet farblose, bei 187° C. schmelzende, octaëdrische Krystalle (O. Hesse).

Physcion: $C^{15}H^9O^4.OCH^3$, Chrysophyscin, Flechtenchrysophansäure, ist der Farbstoff der gelben Wandflechte *Parmelia parietina* (früher für Chrysophansäure gehalten). Dasselbe wird der Flechte, neben Physcianin und Physciol (s. S. 1320), durch Aether entzogen. Das Aetherextract wird zur Gewinnung des Physcion zunächst mit Petroleumäther, dann mit Sodalösung, welche Physcianin und Physciol löst, ausgekocht und das Ungelöste schliesslich aus Eisessig umkrystallisirt. Das Physcion bildet glänzende, ziegelrothe, bei 207° C. schmelzende Nadeln, welche sich in Natronlauge mit kirschrother Farbe, unter Abscheidung eines dunkelblauen Niederschlages, lösen (O. Hesse, Lilienthal, W. Zopf u. A.).

Stictaurin findet sich in *Sticta aurata*, *Candelaria vitellina* etc. Orangerothe, goldglänzende, bei 211,5° schmelzende Täfelchen. Bei längerem Kochen mit Alkohol wird es in Aethylpulvinsäure (s. S. 1320) und Calycin gespalten. Ueber das Calycin: $C^{18}H^{12}O^5$, welches auch in *Cyphelium trichiale* und anderen Flechten vorkommt, siehe S. 1320 (W. Zopf, O. Hesse).

Zu den Flechtenstoffen zählen ferner: das orangerothe, krystallinische Blastenin der *Blastenia arcnaria*; das in ockerfarbenen, bei 196° C. schmelzenden Nadeln krystallisirende Nephromin: $C^{16}H^{12}O$, und das weisse, bei 168° C. schmelzende Nadeln bildende Nephrin: $C^{20}H^{32} + H^2O$, des *Nephronium lusitanicum* und *N. polare*; das weisse, bei 243° C. schmelzende Caperin: $C^{36}H^{60}O^3$, und das in glänzenden, bei 262° C. schmelzenden Blättchen krystallisirende Caperidin: $C^{24}H^{40}O^2$, der *Parmelia caperata*; das glasglänzende, bei 155° C. schmelzende Placodialin und die bei 263° C. schmelzende, nadelförmige, weissliche Squamarsäure des *Placodium gypsaceum* und *Pl. chrysoleucum*; das in blassgelben, bei 274° C. schmelzenden Prismen krystallisirende

Perlatin: $C^{21}H^{20}O^7$, der *Parmelia perlata*; das rothgelbe Fragilin, die in farblosen, bei 207° C. schmelzenden Prismen krystallisirende Sphaerosphorsäure und das goldgelbe Sphaerophorin des *Sphaerophorus fragilis*; das weisse, wetzsteinförmige, bei 155° C. schmelzende Leprarin der *Lepraria latebrarum*; und Andere.

L. Pyridinbasen.

Die zur Gruppe der Pyridinbasen gehörenden Verbindungen entsprechen der allgemeinen Formel $C^nH^{2n-5}N$. Dieselben finden sich in den theerartigen Producten der trockenen Destillation stickstoffhaltiger, kohlenstoffreicher organischer Verbindungen, wie z. B. des Torfes, der Braunkohlen, der bituminösen Schiefer, der Steinkohlen und besonders der Knochen (durch Einwirkung des hierbei gebildeten Ammoniaks und Methylamins auf das als Zersetzungsproduct der Fette auftretende Acroleïn). Sie treten ferner auf als Zersetzungsproducte einiger Alkaloïde. Auch im Tabaksrauch und in den Röstproducten des Caffees kommen Pyridinbasen vor. Synthetisch sind einige derselben aus den Aldehydammoniaken der Fettreihe dargestellt worden (s. unten). Der einfachste Vertreter der Pyridinbasen ist das Pyridin: C^5H^5N, von dem sich die Homologen desselben durch Ersatz eines oder mehrerer Wasserstoffatome durch einwerthige Alkoholradicale (Alkyle) in einer ähnlichen Weise ableiten, wie die Homologen des Benzols, die Alkylbenzole (s. S. 941), vom Benzol. Die dieser Gruppe von Basen angehörenden Verbindungen sind:

Pyridin:	C^5H^5N,	Parvoline:	$C^9H^{13}N$,
Picoline:	C^6H^7N,	Corindine:	$C^{10}H^{15}N$,
Lutidine:	C^7H^9N,	Rubidine:	$C^{11}H^{17}N$,
Collidine:	$C^8H^{11}N$,	Viridine:	$C^{12}H^{19}N$.

Geschichtliches. Die ersten Pyridinbasen wurden 1851 von Anderson aus dem animalischen Theer isolirt. Eingehender sind dieselben dann 1879 und in den folgenden Jahren von Weidel und Ciamician, sowie von Baeyer, Ladenburg, Hantzsch, Kekulé u. A. untersucht worden.

Synthetisch können Pyridinbasen auf folgende Weise gewonnen werden:

1. Durch trockene Destillation von Acroleïnammoniak oder durch Erhitzen von Acroleïn und Ammoniak (Baeyer):

$$\underset{\text{Acroleïn}}{2\,C^3H^4O} + NH^3 = 2\,H^2O + \underset{\beta\text{-Picolin.}}{C^6H^7N}$$

β-Picolin entsteht auch durch Erhitzen von Tribrompropan: $C^3H^5Br^3$, mit alkoholischem Ammoniak auf 250° C. (Baeyer):

$$2\,C^3H^5Br^3 + 7\,NH^3 = 6\,NH^4Br + C^6H^7N,$$

sowie durch Erhitzen von Glycerin, Acetamid und P^2O^5 am Rückflusskühler.

2. Durch Erhitzen von Aldehydammoniak: $C^2H^4O.NH^3$, in alkoholischer Lösung auf 120 bis 130° C., oder von Aldehydammoniak mit Aldehyd (Baeyer):

$$C^2H^4O.NH^3 + 3\,C^2H^4O = 4\,H^2O + C^8H^{11}N$$
Aldehyd — Collidin.

Collidin entsteht auch durch Erhitzen von Aethylidenchlorid: $CH^3—CHCl^2$ mit wässerigem oder alkoholischem Ammoniak auf 160° C. (Krämer):

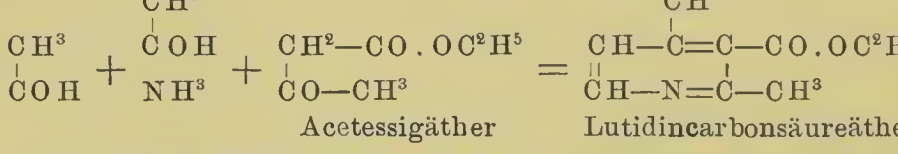
$$4\,C^2H^4Cl^2 + 9\,NH^3 = C^8H^{11}N + 8\,NH^4Cl.$$

3. Durch Erhitzen von Pyrrol mit Natriummethylat und Methylenjodid über 200° C. (Dennstedt, Zimmermann):

$$C^4H^4NH + 2\,CH^3.ONa + CH^2J^2 = 2\,NaJ + 2\,CH^3.OH + C^5H^5N$$
Pyrrol — Pyridin.

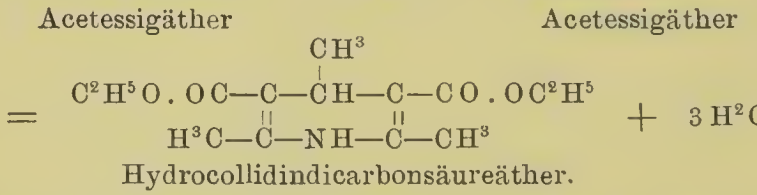
Wird Pyrrol unter den gleichen Bedingungen mit Chloroform oder Bromoform erhitzt, so wird Monochlor-, bezüglich Monobrompyridin gebildet.

4. Durch Einwirkung von 1 Mol. Aldehyd und 1 Mol. Aldehydammoniak auf 1 Mol. Acetessigäther entsteht Lutidincarbonsäureäther, aus welchem durch Verseifung mit Kalilauge und darauf folgende Destillation der Lutidincarbonsäure mit Aetzkalk Lutidin gewonnen werden kann (Michael):

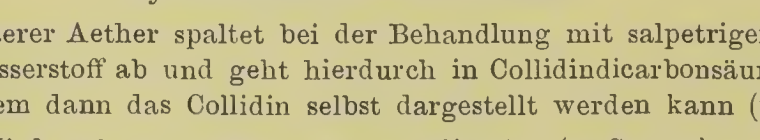


Acetessigäther — Lutidincarbonsäureäther.

5. Durch Erwärmen von 2 Mol. Acetessigäther mit 1 Mol. eines Aldehyds und 1 Mol. Ammoniak in alkoholischer Lösung entstehen hydrirte Dicarbonsäureäther von Pyridinbasen (Hantzsch):



Acetessigäther — Acetessigäther

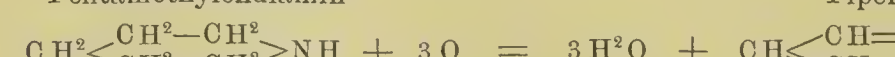


Hydrocollidindicarbonsäureäther.

Letzterer Aether spaltet bei der Behandlung mit salpetriger Säure zwei Atome Wasserstoff ab und geht hierdurch in Collidindicarbonsäureäther über, aus welchem dann das Collidin selbst dargestellt werden kann (vergl. 4.).

6. Wird salzsaures Pentamethylendiamin (s. S. 715) der trockenen Destillation unterworfen, so wird Piperidin (Hexahydropyridin) gebildet, welches durch vorsichtige Oxydation (s. Piperidin) in Pyridin verwandelt werden kann (Ladenburg):

Pentamethylendiamin — Piperidin



7. Ueber die Ueberführung des Chinolins in Pyridin siehe S. 1327.

Soweit diese Basen sich nicht auf synthetischem Wege oder durch Zersetzung von Alkaloïden darstellen lassen, werden dieselben aus den Producten der trockenen Destillation der Knochen, dem animalischen Theer, *Oleum*

animale foetidum, oder aus dem Steinkohlentheer gewonnen. Zu diesem Zweck schüttelt man den animalischen Theer mit verdünnter Salzsäure, zerlegt die in Lösung gehenden salzsauren Salze jener Basen durch Aetzkali und sucht die hierdurch wieder abgeschiedenen freien Basen durch oft wiederholte, fractionirte Destillation von einander zu scheiden. In ähnlicher Weise dient die zur Reinigung des leichten Steinkohlentheeröls benutzte Schwefelsäure (s. S. 939) zur Gewinnung von Pyridinbasen.

Eigenschaften. Die Pyridinbasen sind farblose, stark alkalisch reagirende, unzersetzt destillirbare Flüssigkeiten von stechendem Geruch. Die kohlenstoffärmeren Basen sind in Wasser leicht löslich, die kohlenstoffreicheren lösen sich in Wasser nur wenig oder gar nicht auf. Mit Säuren verbinden sie sich, ähnlich wie die Aminbasen (siehe S. 705), durch directe Addition, ohne Abspaltung von Wasser, zu Salzen. Mit Alkyljodid vereinigen sie sich, entsprechend den tertiären Monaminen (s. S. 705), zu Alkylammoniumjodiden, aus denen Aetzalkalien die betreffenden Basen nicht abscheiden, wogegen frisch gefälltes Silberoxyd dieselben in stark kaustische, den Tetraalkylammoniumhydroxyden entsprechende Basen überführt, z. B.:

$$C^5H^5N + C^2H^5J = C^5H^5N.C^2H^5.J,$$
$$2[C^5H^5N.C^2H^5.J] + Ag^2O + H^2O = 2AgJ + 2[C^5H^5N.C^2H^5.OH].$$

Werden die Additionsproducte der Pyridinbasen mit Jodalkylen auf 290° C. erhitzt, so entstehen durch Umlagerung alkylirte Pyridine, z. B.:

$$C^5H^5N.C^2H^5J = C^5H^4(C^2H^5)N, HJ.$$

Durch Salpetersäure oder Chromsäure werden die Pyridinbasen nur wenig oder gar nicht angegriffen. Durch Kaliumpermanganat werden die alkylirten Pyridine durch Umwandlung der Alkylgruppen in CO.OH-Gruppen in Pyridincarbonsäuren übergeführt, z. B.:

$$\underset{\text{Picolin}}{C^5H^4(CH^3)N} + 3O = \underset{\text{Pyridincarbonsäure.}}{C^5H^4N{-}CO.OH} + H^2O$$

Reductionsmittel, namentlich Natrium in siedender alkoholischer Lösung, führen die Pyridinbasen in Piperidinabkömmlinge, welche den Charakter secundärer Basen tragen, über, z. B.:

$$C^5H^5N + 6H = C^5H^{10}.NH.$$

Pyridin: C^5H^5N, findet sich in kleiner Menge im rohen Amylalkohol (Haitinger) und im rohen Salmiakgeist (Ost). Es kommt ferner vor im Thieröl (Anderson, Weidel), im Steinkohlentheer (Williams), im Braunkohlentheer (Rosenthal), in den Producten der trockenen Destillation einiger bituminöser Schiefer (Williams) und des Torfs (Church, Owen), im Holztheer (Looft), in den Destillationsproducten einiger Alkaloïde mit Kalihydrat, im Tabaksrauch (Vohl, Eulenburg), in den Röstproducten des Caffees (Monari) etc. Es entsteht bei der trockenen Destillation der Pyridinmono-, di- und tricarbonsäuren mit Aetzkalk; beim Kochen von Piperidin (s. dort) mit Silberoxyd oder beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure (Königs) oder mit Silberacetat in essigsaurer Lösung (Tafel); beim Leiten von Acetylen und Cyanwasserstoff durch ein glühendes Rohr (Ramsay); beim Leiten von Nicotin durch glühende Röhren (Cahours, Etard), beim Leiten von Aethylallylamin über Bleioxyd bei 400 bis 500° C. (Königs); beim Erhitzen von

Pyrrol mit Natriummethylat und Methylenjodid (siehe oben); bei der Destillation von Glycerin mit Ammoniumsulfat und etwas Schwefelsäure (neben homologen Basen) — Storch —; beim Erhitzen von Succinimid oder Glutarsäureimid mit Zinkstaub (Bell, Bödtker); bei der Destillation von Salpetersäure-Isoamyläther mit P^2O^5 (Chapman, Smith) etc. Zu seiner Darstellung dienen die flüchtigeren Antheile des animalischen Theers, sowie die Schwefelsäure, die zum Reinigen des Steinkohlentheeröles diente.

Das Pyridin bildet eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von eigenartigem, widrigscharfem Geruch und brennendem Geschmack. Es löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether mit stark alkalischer Reaction. Lackmuspapier wird daher durch Pyridinlösung gebläut, Phenolphtaleïn dagegen nicht geröthet. Das Pyridin siedet bei 116,7° C. Seine Dämpfe brennen mit russender Flamme. Specifisches Gewicht bei 15° C. 0,980. Im reinen Zustande erleidet es bei der Aufbewahrung keine Veränderung. In starker Kali- oder Natronlauge ist das Pyridin nicht löslich, durch Zusatz von Aetzkali oder Aetznatron wird es daher aus seiner wässerigen Lösung abgeschieden Bei — 100° C. wird es noch nicht fest.

Das Pyridin ähnelt in vieler Beziehung dem Ammoniak. Beim Annähern von Salzsäure bildet es Nebel. In den Lösungen der meisten Metallsalze, mit Ausnahme von Bleiacetat- und Magnesiumsulfatlösung, ruft es Fällungen hervor. Kupfersulfatlösung wird durch Pyridin zunächst gefällt, jedoch löst sich der Niederschlag in einem Ueberschuss des Fällungsmittels mit tief blauer Farbe wieder auf. Jod-Jodkaliumlösung bewirkt in wässeriger Pyridinlösung eine Abscheidung von braunen, grünschillernden Nadeln: C^5H^5N, $HJ.J^4$, Bromwasser eine Fällung eines sehr unbeständigen, orangegelben Additionsproductes. Auch Quecksilberchlorid, Quecksilberjodid-Jodkalium, Chlorzink, Cadmiumchlorid, Cadmiumjodid, Platinchlorid etc. rufen. schwer lösliche, krystallinische Fällungen hervor.

Mit Wasser bildet das Pyridin ein Hydrat: $C^5H^5N + 3H^2O$, welches eine wasserhelle, bei 92 bis 93° C. unzersetzt siedende Flüssigkeit vom specif. Gewicht 1,0219 darstellt. Concentrirte Salpetersäure und Chromsäure wirken auch in der Wärme nicht auf Pyridin ein. Kaliumpermanganatlösung wird in der Kälte durch Pyridin nicht verändert. Durch Reduction mit Zinn und Salzsäure (Königs) oder durch Behandlung mit Natrium in alkoholischer Lösung (Ladenburg) geht es in Piperidin: $C^5H^{11}N$, durch Jodwasserstoff bei 300° C. in Normal-Pentan: C^5H^{12}, und Ammoniak über. Durch Einwirkung von Natrium geht das Pyridin in Dipyridin: $C^{10}H^{10}N^2$, eine farblose, bei 290° C. siedende Flüssigkeit, γ-Dipyridyl: $C^{10}H^8N^2$, fettglänzende, bei 114° C. schmelzende Tafeln, und Isonicotin: $C^{10}H^{14}N^2$ (siehe dort), über.

Pyridin wird von Hunden als Pyridinmethylammoniumhydroxyd: $C^5H^5N.CH^3.OH$, durch den Harn secernirt (His).

Zur Erkennung des Pyridins (und der Pyridinbasen) dient der Geruch und die Fällbarkeit (selbst in sehr verdünnten Lösungen) durch Quecksilberchlorid-, Cadmiumchlorid- und Cadmiumjodidlösung (s. unten). Erwärmt man ferner einen Tropfen Pyridin mit der gleichen Menge Jodmethyl gelinde in einem Reagensglas und rührt alsdann das gebildete Jodid mit etwas gepulvertem Aetzkali und wenig Wasser zu einem dicken Brei an, so entwickelt sich beim gelinden Erhitzen ein sehr charakteristischer, an Isonitrile und Senföle erinnernder Geruch (A. W. Hofmann).

Anwendung. Das Pyridin dient im reinen Zustande als Arzneimittel (gegen Asthma), im rohen Zustande zur Denaturirung des Alkohols (siehe S. 216).

Prüfung. Die Reinheit des arzneilich angewendeten Pyridins ergiebt

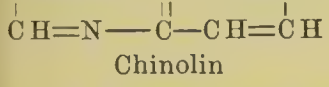
sich durch die Farbe, die Unveränderlichkeit im Licht, den Siedepunkt, das specifische Gewicht und die vollständige Flüchtigkeit. Die wässerige, 1 : 10 bereitete Lösung werde durch Phenolphtaleïnlösung nicht geröthet (Ammoniak etc.), dagegen müssen 5 ccm einer 1 : 10 bereiteten wässerigen Lösung durch zwei Tropfeu Kaliumpermanganatlösung (1 : 1000) dauernd oder doch mindestens eine Stunde lang geröthet werden. 1 ccm Pyridin (0,98 g), in der 10fachen Menge Wasser gelöst, erfordern zur Neutralisation 12,4 ccm Normal-Salzsäure. Als Indicator lässt sich Cochenille- oder Campechenholztinctur, sowie Dimethylamidoazobenzol (s. I. anorgan. Theil, S. 613) benutzen.

Salze des Pyridins. C^5H^5N, HCl und C^5H^5N, HBr sind zerfliessliche, krystallinische Massen; C^5H^5N, HJ bildet tafelförmige, in Wasser und in Alkohol sehr leicht lösliche, nicht zerfliessliche Krystalle; auch das Nitrat: C^5H^5N, HNO^3, und das Sulfat: C^5H^5N, H^2SO^4, sind in Wasser und in Alkohol sehr leicht, in Aether jedoch nicht löslich.

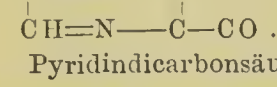
Das Pyridinplatinchlorid: $(C^5H^5N, HCl)^2 + PtCl^4$, bildet platte, in kaltem Wasser schwer, in heissem Wasser leicht lösliche, bei 236° C. schmelzende Prismen; das Pyridingoldchlorid: C^5H^5N, $HCl + AuCl^3$, gelbe, schwer lösliche Nadeln; das Pyridincadmiumchlorid: $(C^5H^5N)^2CdCl^2$, das Pyridincadmiumjodid: $(C^5H^5N)^2CdJ^2$ (aus Pyridin und $CdCl^2$, bezw. CdJ^2), und das Pyridinzinkchlorid: $(C^5H^5N)^2ZnCl^2$, bilden weisse, schwer lösliche Nadeln. Das Pyridinquecksilberchlorid: C^5H^5N, $HgCl^2$ (aus Pyridin und alkoholischer Quecksilberchloridlösung) und C^5H^5N, $HCl + 2HgCl^2$ (aus salzsaurem Pyridin und $HgCl^2$), scheidet sich in schwer löslichen, weissen Krystallen aus.

Als tertiäre Base verbindet sich das Pyridin mit 1 Mol. Jodalkyl; die so entstehenden Pyridinammoniumjodide liefern mit feuchtem Silberoxyd Pyridinammoniumhydroxyde (s. oben), mit concentrirter Kalilauge erhitzt, alkylsubstituirte Dihydropyridine, trocken auf 290° C. erhitzt, alkylirte Pyridine (s. oben).

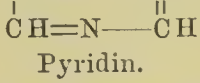
Die Constitution des Pyridins ist der des Benzols sehr ähnlich, wie aus seinem chemischen Verhalten und aus seiner Bildungsweise aus Pentamethylendiamin, bezw. Piperidin (s. oben), sowie aus Chinolin hervorgeht. Aus letzterem, welches seiner Constitution nach genau bekannt ist (s. dort), entsteht durch Oxydation Pyridindicarbonsäure, ähnlich wie aus Naphtalin durch Zerstörung eines Benzolkerns Phtalsäure gebildet wird. Die so gebildete Pyridinsäure kann dann leicht durch Erhitzen mit Aetzkalk in Pyridin verwandelt werden (Hoogewerff, van Dorp):



Chinolin

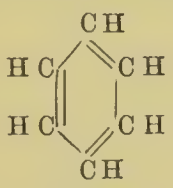


Pyridindicarbonsäure

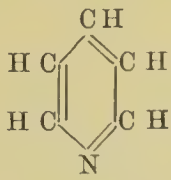


Pyridin.

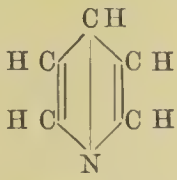
Das Pyridin kann hiernach als Beuzol aufgefasst werden, in welchem eine dreiwerthige CH-Gruppe durch ein Stickstoffatom ersetzt ist (Körner):



Benzol



Pyridin (I)

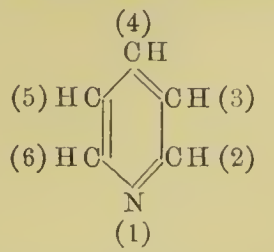


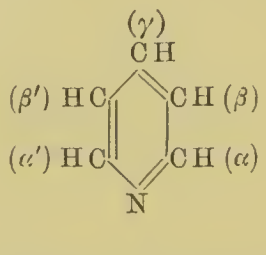
Pyridin (II).

Manche Umsetzungen und Bildungsweisen des Pyridinkerns, z. B. die Identität der α- und α'-Substitutionsproducte (s. unten), finden eine einfachere Erklärung in der Annahme, dass in dem Pyridin das Stickstoffatom mit dem

gegenüberliegenden (in der Para-Stellung befindlichen) Kohlenstoffatom verbunden ist, entsprechend obiger Formel II. (Dewar, Riedel). Neuerdings nimmt man in dem Pyridinkern auch diagonale, bezüglich centrische Bindungen, wie in der Claus'schen, bezüglich Baeyer'schen Benzolformel (s. S. 935), an.

Wird in dem Pyridin ein Atom Wasserstoff durch ein anderes einwerthiges Element oder durch eine einwerthige Gruppe substituirt, so sind je nach der Stellung derselben zum Stickstoffatom drei Isomere möglich. Diese drei Isomeren werden, ähnlich wie beim Benzol, die Ortho- (1,2 und 1,6), Meta- (1,3 und 1,5) und als Para-Verbindungen (1,4), oder als α-, β-, γ-Substitutionsproducte unterschieden:



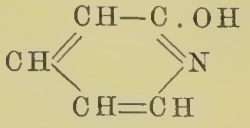


Die Zahl der Isomeren, welche sich vom Pyridin ableiten, wächst schnell mit der Zahl der Substituenten, so dass schon sechs Disubstitutionsproducte bei gleichen (α, β; α, γ; α, β'; α, α'; β, γ; β, β'), zehn Substitutionsproducte bei verschiedenen Substituenten existiren.

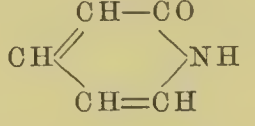
Substitutionsproducte des Pyridins. Das Pyridin und seine Homologen werden nur schwierig durch directe Einwirkung von Halogenen und von Schwefelsäure substituirt. Nitropyridine sind bisher direct überhaupt nicht erhalten worden. Der Pyridinkern scheint der Nitrirung nur zugänglich zu sein, wenn an demselben bereits Wasserstoffatome durch die Gruppen OH, NH^2 etc. ersetzt sind.

Das α-, β- und γ-Chlorpyridin: C^5H^4ClN, ebenso das β-Brompyridin: C^5H^4BrN, bilden farblose, pyridinartig riechende Flüssigkeiten. Das γ-Jodpyridin bildet weisse, krystallinische, bei 100° C. schmelzende Massen.

Oxypyridine. Die Oxypyridine entsprechen in ihrem Verhalten den Phenolen der Benzolreihe, und zwar besonders den Amidophenolen, indem sie sowohl basischen, als auch sauren Charakter zeigen. Mit der Zahl der eintretenden Hydroxylgruppen wird der basische Charakter abgeschwächt, der saure dagegen erhöht. Die Oxypyridine entstehen leicht aus den Oxypyridincarbonsäuren durch Abspaltung von CO^2 aus der Carboxylgruppe. Ihre Lösungen werden durch Eisenchlorid meist roth gefärbt. Die Constitution dieser Oxypyridine, speciell der α- und γ-Oxypyridine, entspricht entweder der wirklicher Hydroxylderivate, oder der von Ketonabkömmlingen. Letztere werden als „Pyridone“ bezeichnet:



α-Oxypyridin



α-Pyridon.

Umlagerungen der Oxypyridine in die Pyridone finden häufig statt; einige Oxyderivate sind sogar in beiden Modificationen bekannt.

α-Oxypyridin oder α-Pyridon: $C^5H^4(OH)N$, (N : OH = 1 : 2), entsteht durch Erhitzen von Oxychinolinsäure und von Oxynicotinsäure. Leicht lösliche, bei 106 bis 107° C. schmelzende Nadeln, deren Lösung durch Eisenchlorid roth gefärbt wird.

β-Oxypyridin: $C^5H^4(OH)N$, (N : OH = 1 : 3), aus β-Pyridinsulfosäure durch Schmelzen mit KOH gebildet, krystallisirt in Nadeln, die bei 124,5° C. schmelzen. Wird durch Eisenchlorid roth gefärbt.

γ-Oxypyridin: $C^5H^4(OH)N + H^2O$, (N : OH = 1 : 4), durch Erhitzen von Ammonchelidonsäure (siehe S. 703) auf 230° C. entstehend, bildet farblose Tafeln, die wasserfrei bei 148° C. schmelzen. Wird durch Eisenchlorid gelb gefärbt.

Dioxypyridine: $C^5H^3(OH)^2N$, durch Schmelzen von Pyridindisulfosäuren mit Kalihydrat erhalten, und Trioxypyridine: $C^5H^2(OH)^3N$, sind bisher nur wenig bekannt.

Pyridinbetaïn: $C^7H^7NO^2 + H^2O$ oder $C^5H^5N<\begin{matrix}CH^2\\CO\end{matrix}>O + H^2O$, entsteht als salzsaures Salz beim Erhitzen von 1 Thl. Pyridin mit 2 Thln. Monochloressigsäure im Wasserbade (Vongerichten). Letzteres ($C^7H^7NO^2$, HCl) bildet glänzende, bei 202° C. schmelzende, rhombische Tafeln, die leicht in Wasser, schwer in Alkohol löslich sind. Die wässerige Lösung des Hydrochlorids färbt sich auf Zusatz von Natriumamalgam blau. Diese Färbung verschwindet beim Schütteln mit Luft, tritt jedoch beim Erwärmen wieder ein. Das freie Pyridinbetaïn (durch Ag^2O abgeschieden) bildet hygroskopische Tafeln. Das Platindoppelsalz: $(C^7H^7NO^2.HCl)^2PtCl^4$, bildet orangerothe, derbe, bei 211° C. schmelzende Krystalle, die in kaltem Wasser ziemlich leicht löslich sind. Das Golddoppelsalz schmilzt bei 165° C.

Pyridincholin wird als Hydrochlorid: $C^5H^5N(C^2H^4.OH)Cl$, erhalten bei achtstündigem Erhitzen gleicher Theile Pyridin und Aethylenchlorhydrin (Coppola). Farblose, zerfliessliche Prismen. Das Platindoppelsalz des Pyridincholins geht bei halbstündigem Kochen mit Salpetersäure von 1,48 specif. Gewicht in das Platindoppelsalz des stark giftigen Pyridinmuscarins: $[C^5H^5N.C^2H^3(OH)^2Cl]^2PtCl^4$, über. Letzteres bildet schwer lösliche, orangegelbe Nadeln. Durch Oxydation mit Chromsäure wird das Pyridincholin in Pyridinbetaïn verwandelt.

Trigonellin: $C^7H^7NO^2 + H^2O$ oder $C^5H^4<\begin{matrix}CO\\N(CH^3)\end{matrix}>O + H^2O$ (Methylbetaïn der Nicotinsäure), findet sich (E. Jahns) in dem Samen von *Trigonella foenum graecum* (0,13 Proc.), sowie in den Erbsen, in dem Hanfsamen, in dem Hafer (E. Schulze), in den Caffeebohnen (Polstorff) und in den Strophantussamen (Thoms). Zur Darstellung desselben werden die gepulverten Samen mit Alkohol von 70 Proc. extrahirt, der Alkohol von den Auszügen abdestillirt, die rückständige Flüssigkeit mit Bleiessig und Soda ausgefällt und das Filtrat durch H^2S entbleit. Nach dem Eindampfen zum dünnen Syrup wird hierauf das Trigonellin durch concentrirte Quecksilberjodid-Jodkaliumlösung (nach dem Ansäuern mit H^2SO^4) ausgefällt und das allmälig ausgeschiedene Doppelsalz durch Ag^2O zerlegt (vergl. Muscarin). Synthetisch wird das Trigonellin nach E. Jahns erhalten, indem man Nicotinsäure mit einem Molecül KOH zur Trockne verdampft und den Rückstand mit überschüssigem CH^3J auf 150° C. erhitzt. Das hierbei gebildete Jodmethylat des Nicotinsäuremethyläthers: $C^5H^4N—CO.OCH^3 + CH^3J$, wird sodann mit feuchtem Ag^2O digerirt und das Filtrat vorsichtig eingedampft. Das Trigonellin bildet farblose, in Wasser leicht, weniger leicht in Alkohol lösliche Nadeln, die wasserfrei bei 218° C. schmelzen. In Aether und in Chloroform ist es nicht löslich. Mit Säuren verbindet es sich zu krystallisirbaren Salzen. Das Golddoppelsalz: $C^7H^7NO^2$, HCl + $AuCl^3$, schmilzt bei 198° C.

Das Methylbetaïn der Picolinsäure: $C^7H^7NO^2$, aus Picolinsäure entsprechend dem Trigonellin dargestellt, bildet zerfliessliche Nadeln.

Stachhydrin: $C^7H^{13}NO^2$, ist in geringer Menge in den Knollen von *Stachys tuberifera* (E. Schulze, v. Planta), sowie in den Blättern von *Citrus vulgaris* (E. Jahns) enthalten. Zur Darstellung desselben extrahirt man die zerkleinerten Knollen in der Wärme mit Alkohol von 90 Proc., löst das von Alkohol befreite Extract in Wasser, fällt es mit Bleiessig, entbleit das Filtrat mit H^2S und dampft nach abermaligem Filtriren zum Syrup ein. Letzteren extrahirt man hierauf mit Alkohol in der Wärme und scheidet aus diesem Auszug das Stachhydrin durch alkoholische Quecksilberchloridlösung aus. Das aus dem Stachhydrinquecksilberchlorid durch Einwirkung von H^2S erhaltene Stachhydrinhydrochlorid: $C^7H^{13}NO^2$, HCl, bildet farblose, luftbeständige, leicht lösliche Prismen. Das Platindoppelsalz: $(C^7H^{13}NO^2, HCl)^2PtCl^4 + 2H^2O$, krystallisirt in orangerothen, rhombischen Tafeln, die leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol sind. Das Golddoppelsalz: $C^7H^{13}NO^2$, $HCl + AuCl^3$, bildet kleine, gelbe, in Wasser schwer lösliche Prismen.

Von dem Pyridin leiten sich durch Ersatz eines oder mehrerer Wasserstoffatome durch die Gruppe CO.OH eine Anzahl von Säuren, „Pyridincarbonsäuren", ab, welche zum Theil in naher Beziehung zu einigen Alkaloiden stehen, aus denen sie durch Oxydation mit $KMnO^4$, HNO^3 und CrO^3 entstehen. Beim Erhitzen mit Aetzkalk liefern sie sämmtlich Pyridin. Diese Pyridincarbonsäuren entstehen durch Oxydation der Alkyl-Pyridine mit Kaliumpermanganat, indem hierbei die Alkylgruppen je in Carboxylgruppen verwandelt werden. Monalkylirte Pyridine, z. B. Methyl-, Aethyl-, Propyl-Pyridin liefern hierbei Monocarbonsäuren, die je nach der Stellung der Alkyle α-, β- oder γ-Carbonsäuren des Pyridins bilden. Dialkylirte und trialkylirte Pyridine liefern entsprechend Di- und Tricarbonsäuren. Die alkylirten Pyridine verhalten sich somit hierbei ebenso wie die Alkylbenzole (vergl. S. 942 u. f.). Die Polycarbonsäuren des Pyridins verlieren beim Erhitzen für sich oder mit Eisessig CO^2 und gehen hierdurch in Di-, bezüglich Monocarbonsäuren über. Alle Pyridincarbonsäuren, die eine Carboxylgruppe in der α-Stellung (N : CO.OH = 1 : 2) enthalten, auch die Di- und Tricarbonsäuren, geben mit Ferrosulfat rothgelbe Färbungen.

Pyridinmonocarbonsäuren: $C^5H^4N—CO.OH$ (Carbopyridinsäuren), sind in drei Isomeren bekannt. Sie sind fest und krystallisirbar. In Aether sind sie nicht löslich. Sie verbinden sich mit Säuren, Basen und auch mit Alkyljodiden.

1. Nicotinsäure (β- oder Meta-Pyridincarbonsäure, N : CO.OH = 1 : 3) wird erhalten bei der Oxydation des Nicotins mit Salpetersäure (Weidel) oder mit Kaliumpermanganat (Laiblin), sowie vom Hydrastin mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung (E. Schmidt); bei der Oxydation des β-Picolins mittelst Kaliumpermanganat; beim Kochen von β-Cyanpyridin: $C^5H^4N.CN$, mit Salzsäure, sowie bei der Oxydation von β-Aethylpyridin mittelst Chromsäure. Am leichtesten wird sie erhalten beim Erhitzen von Chinolinsäure auf 150 bis 160° C. oder mit Salzsäure auf 180° C. Sie bildet farblose, nadelförmige, bei 228° C. schmelzende Krystalle, welche schwer in kaltem Wasser, leicht in heissem Wasser löslich sind. Die wässerige Lösung wird durch Ferrosulfat nicht gefärbt.

2. Picolinsäure (β- oder Ortho-Pyridincarbonsäure, N : CO.OH = 1 : 2), durch Oxydation des α-Picolins entstehend, bildet ein Aggregat von feinen, weissen, geruchlosen, sublimirbaren, bei 134,5 bis 136° C. schmelzenden Nadeln,

welche leicht löslich in Wasser und in Alkohol, fast unlöslich in Aether, Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff sind. Durch Ferrosulfat wird ihre wässerige Lösung rothgelb gefärbt.

3. Pyrocinchomeronsäure (Isonicotinsäure, γ- oder Para-Pyridincarbonsäure, $N:CO.OH = 1:4$), bildet sich beim Schmelzen von Cinchomeronsäure und Lutidinsäure, sowie bei der Oxydation von γ-Methyl- oder Aethylpyridin. Sie verflüchtigt sich, ohne vorher zu schmelzen, und sublimirt in schönen, tafelförmigen Krystallen, welche im verschlossenen Rohr bei 305° C. schmelzen. Sie ist in kaltem Wasser schwer löslich, in Alkohol fast unlöslich. Ihre heisse wässerige Lösung liefert mit Kupferacetat einen grünlichen, krystallinischen Niederschlag. Ferrosulfat färbt die wässerige Lösung nicht.

Durch Einwirkung von Natrium in alkoholischer Lösung gehen die drei Pyridincarbonsäuren in die entsprechenden Piperidincarbonsäuren über. Natriumamalgam verwandelt dieselben dagegen in siedender alkalischer Lösung, unter Entwickelung von Ammoniak, in Oxysäuren der Oxalsäurereihe.

Von den zahlreichen, der Theorie nach möglichen Oxy- und Dioxypyridinmonocarbonsäuren sind bereits eine beträchtliche Anzahl bekannt. Das Gleiche gilt von den alkylirten Pyridinmonocarbonsäuren, den Picolin-, Lutidin-, Collidincarbonsäuren etc.

γ-Oxypicolinsäure: $C^5H^3(OH)N—CO.OH + H^2O$, entsteht beim Erwärmen von Komansäure (s. S. 703) mit Ammoniak; glänzende, bei 250° C. schmelzende Blättchen. α'-Oxynicotinsäure: $C^5H^3(OH)N—CO.OH$, durch Einwirkung von Ammoniak auf den Aethyläther der Cumalinsäure (s. S. 525) gebildet, krystallisirt in Nadeln, die bei 303° C. schmelzen. Als Dioxyisonicotinsäure: $C^5H^2(OH)^2N—CO.OH$, ist die Citrazinsäure (s. S. 573) anzusehen.

Pyridindicarbonsäuren: $C^5H^3N(CO.OH)^2$ (Dicarbopyridinsäuren), sind in sechs Isomeren bekannt:

1. α, β-Pyridindicarbonsäure: $N:CO.OH:CO.OH = 1:2:3$ (Chinolinsäure), durch Oxydation von Chinolin (synthetisch oder aus Cinchonin oder aus Steinkohlentheer bereitet) mittelst Kaliumpermanganat dargestellt, bildet kurze, glänzende, bei 190 bis 195° C. unter Zersetzung in CO^2 und Nicotinsäure (siehe oben), schmelzende Prismen, welche schwer in kaltem Wasser, Alkohol, Aether und Benzol löslich sind. Durch Eisenvitriollösung wird sie röthlich gefärbt. Mit Kalihydrat geschmolzen, geht sie in Oxychinolinsäure: $C^5H^2(OH)N(CO.OH)^2$, über, die durch Fe^2Cl^6 tief roth gefärbt wird (Hoogewerff, van Dorp).

2. β, γ-Pyridindicarbonsäure: $N:CO.OH:CO.OH = 1:3:4$ (Cinchomeronsäure, Beronsäure), entsteht bei der Oxydation von Chinin und von Cinchonin (neben Pyridintricarbonsäure, Cinchoninsäure und Chinolsäure) mittelst Salpetersäure (Weidel), bei sechsstündigem Kochen von Berberonsäure (s. unten) mit einem Gemisch von Essigsäure und Essigsäureanhydrid (2 : 1) —Fürth, Mayer—, sowie durch Oxydation von Isochinolin mit Kaliumpermanganat (Hoogewerff, van Dorp). Sie krystallisirt in farblosen, in Wasser schwer löslichen Nadeln, welche bei 259 bis 261° C. unter Zersetzung (CO^2 und Isonicotinsäure) schmelzen. Sie wird durch Eisenvitriollösung nicht gefärbt. Durch Einwirkung von nascirendem Wasserstoff (Natriumamalgam in siedender alkalischer Lösung) wird sie in die stickstofffreie Cinchonsäure: $C^7H^8O^6$, übergeführt. Letztere Verbindung, welche tafelförmige, bei 168,5° C. schmelzende, leicht lösliche Krystalle bildet, zerfällt beim Erhitzen in CO^2, H^2O und Pyrocinchonsäure: $C^6H^6O^3$ (Dimethyl-

fumarsäureanhydrid), welche aus Wasser in perlmutterglänzenden, bei 96° C. schmelzenden Tafeln krystallisirt.

Mit der β, γ-Pyridindicarbonsäure ist die Dicarbonsäure identisch, welche beim Erhitzen von α, β, γ-Pyridintricarbonsäure auf 185 bis 190° C. gebildet wird. Dasselbe gilt für die Säure, welche beim Erhitzen von Apophyllensäure: $C^8H^7NO^4$, dem Oxydationsproduct des Cotarnins, mit Salzsäure auf 240 bis 250° C. entsteht.

3. Isocinchomeronsäure: N:CO.OH.CO.OH = 1:2:5 (α, β'-Pyridindicarbonsäure), wird neben der mit ihr isomeren Lutidinsäure gebildet bei der Oxydation des zwischen 150 und 170° C. siedenden Antheils des animalischen Theers mittelst Kaliumpermanganat, sowie bei der Oxydation von Aldehydcollidin mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung. Sie krystallisirt in mikroskopischen Blättchen, und zwar aus heisser Lösung mit 1 Mol., aus kalter Lösung mit $1^1/_2$ Mol. H^2O. Sie ist nahezu unlöslich in kaltem Wasser, Alkohol, Aether und Benzol, schwer löslich in heissem Wasser. Sie schmilzt bei 236° C. und sublimirt zum Theil unzersetzt. Eisenvitriol färbt ihre Lösung oder die ihrer Salze röthlichgelb.

4. Lutidinsäure: N:CO.OH:CO.OH = 1:2:4 (α, γ-Pyridindicarbonsäure), welche neben Isocinchomeronsäure (siehe oben) entsteht, krystallisirt in mikroskopischen Nadeln mit 1 Mol. Wasser. Sie ist ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser, fast unlöslich in Aether, Benzol und Schwefelkohlenstoff. Sie schmilzt wasserfrei bei 235° C. Eisenvitriollösung färbt ihre Auflösung blutroth.

5. Dipicolinsäure: N:CO.OH:CO.OH = 1:2:6 (α, α'-Pyridindicarbonsäure), durch Oxydation von α, α'-Dimethylpyridin mit $KMnO^4$ entstehend, bildet feine, $1^1/_2$ Mol. H^2O enthaltende Nadeln oder Schuppen, die bei 226° C. schmelzen und bei höherer Temperatur in CO^2 und Pyridin zerfallen.

6. Dinicotinsäure: N:CO.OH:CO.OH = 1:3:5 (β, β'-Pyridindicarbonsäure), entsteht aus symmetrischer Pyridintetracarbonsäure beim Erhitzen mit Eisessig. Kleine, in Wasser schwer lösliche Krystalle, die über 285° C. ohne zu schmelzen in CO^2 und Nicotinsäure zerfallen.

Als Oxypyridindicarbonsäure: $C^5H^2N(OH)(CO.OH)^2$, ist die Oxychinolinsäure (s. oben) und die Ammonchelidonsäure (s. S. 703) aufzufassen; als Methylpyridindicarbonsäure: $C^5H^2(CH^3)N(CO.OH)^2$, die Uvitoninsäure, die durch Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf Brenztraubensäure entsteht. Mikroskopische Blättchen, bei 244° C. schmelzend. Ferrosulfat färbt die wässerige Lösung violettroth. Durch Erhitzen auf 280° C. geht sie in die sublimirbare α, γ-Picolincarbonsäure: $C^5H^3(CH^3)N—CO.OH$, (CH^3 in γ) über.

Pyridintricarbonsäuren: $C^5H^2N(CO.OH)^3$.

1. α, β, γ-Pyridintricarbonsäure: N:CO.OH:CO.OH:CO.OH = 1:2:3:4 (Carbocinchomeronsäure), wird gebildet bei der Oxydation von Chinin, Chinidin, Cinchonin, Cinchonidin (Hoogewerff, van Dorp) und Papaverin (Goldschmiedt) mittelst Kaliumpermanganat. Sie bildet durchsichtige, im auffallenden Licht schwach grünlich gefärbte, tafelförmige Krystalle, welche $1^1/_2$ Mol. Krystallwasser enthalten. Beim Erhitzen schwärzt sie sich gegen 200° C. und schmilzt ungefähr bei 249° C. Sie löst sich ziemlich leicht in heissem, weniger leicht in kaltem Wasser. In Aether und Benzol ist sie kaum löslich. Beim Kochen mit Eisessig wird sie in CO^2 und Cinchomeronsäure gespalten. Mit Eisenoxydulsalzen liefert sie eine rothe Fär-

bung. Vorstehender Pyridintricarbonsäure sehr ähnlich, jedoch nicht damit identisch, ist die bei der Oxydation des Berberins mittelst Salpetersäure entstehende Berberonsäure: $C^8H^5NO^6$ (β, γ, α'-Pyridintricarbonsäure). Letztere schmilzt bei 234° C. Sie krystallisirt mit 2 Mol. H^2O und wird durch Fe^2Cl^6 blutroth gefärbt (Weidel, Fürth).

2. α, β, β'-Pyridintricarbonsäure: N:CO.OH:CO.OH:CO.OH = 1:2:3:5, aus β-Aethylchinolin und β-Chinolincarbonsäure durch Oxydation mit $KMnO^4$ entstehend, ist schwer löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol. Schmelzp. 145° C. Zerfällt in CO^2 und Dinicotinsäure (s. oben). Wird durch Ferrosulfat roth gefärbt.

3. α, α', γ-Pyridintricarbonsäure: N:CO.OH:CO.OH:CO.OH = 1:2:4:6 (Carbolutidinsäure, Trimesitinsäure), durch Oxydation von symmetrischem Collidin oder von Uvitoninsäure (s. oben) mit $KMnO^4$ entstehend, krystallisirt mit 2 Mol. H^2O in leicht löslichen Tafeln. Schmelzpunkt 227° C. Zerfällt in CO^2 und Isonicotinsäure. Ferrosulfat ruft eine violettrothe Färbung hervor.

4. Carboisocinchomeronsäure krystallisirt mit 2 Mol. H^2O in leicht löslichen Tafeln. Zerfällt in CO^2 und Isocinchomeronsäure. Ferrosulfat färbt ihre Lösung carminroth.

Pyridintetracarbonsäuren: $C^5HN(CO.OH)^4$, sind ebenfalls in mehreren Isomeren bekannt, wogegen von der **Pyridinpentacarbonsäure**: $C^5N(CO.OH)^5$, nur ein Vertreter existirt. Letztere Säure entsteht aus Collidindicarbonsäure durch Oxydation mit Kaliumpermanganat. Leicht in Wasser lösliche Kryställchen.

Pyridyl-α-Milchsäure: $C^5H^4N—CH^2—CH.OH—CO.OH$, wird aus dem Condensationsproduct von α-Picolin und Chloral: $C^5H^4N—CH^2—CH.OH—CCl^3$, durch Kochen mit Sodalösung erhalten. Farblose, bei 124 bis 125° C. schmelzende Prismen. Wird obiges Chloralcondensationsproduct mit alkoholischer Kalilauge gekocht, so resultirt Pyridyl-α-Acrylsäure: $C^5H^4N—CH=CH—CO.OH$; farblose, in kaltem Wasser fast unlösliche, bei 202,5° C. schmelzende Nadeln.

Ueber das dem Pyridin nahestehende Pyrazin: $C^4H^4N^2$, s. S. 714, über das Pyron: $C^5H^4O^2$, S. 703.

Homologe des Pyridins.

Picoline: C^5H^7N. α-Picolin: $C^5H^4(CH^3)N$ (α-Methylpyridin) ist ebenso wie die übrigen Picoline isomer mit dem Anilin. Es findet sich im Thieröl (Anderson) und Steinkohlentheer (Goldschmidt, Constam). Es entsteht beim Erhitzen von Aldehyd mit Aldehydammoniak (neben Collidin) — s. S. 1324 —. Farblose, bei 129 bis 130° C. siedende, alkalisch reagirende Flüssigkeit von 0,966 specif. Gewicht. Aehnelt dem Pyridin. Bei der Oxydation mit $KMnO^4$ liefert es α-Picolinsäure. Das α-Picolin wird von Kaninchen als α-Pyridinursäure: $C^8H^8N^2O^3$, einer Glycocollverbindung der α-Pyridincarbonsäure, durch den Harn ausgeschieden; farblose, bei 164,5° C. schmelzende Prismen (Cohn).

β-Picolin: $C^5H^4(CH^3)N$, kommt neben α-Picolin (s. oben) vor. Künstlich wird es durch Destillation von Acroleïnammoniak, durch Erhitzen von Acroleïn oder von Allyltribromid mit Ammoniak (s. S. 1323), durch Destillation von Strychnin mit Aetzkalk (Stöhr), sowie durch Erhitzen von Glycerin, Acetamid und P^2O^5 (Schwarz, Stöhr, Ladenburg) erhalten. Es siedet bei 143 bis 144° C. Bei der Oxydation liefert es Nicotinsäure.

γ-Picolin: $C^5H^4(CH^3)N$, kommt im Steinkohlentheer vor (K. E. Schulze, Ladenburg). Es entsteht beim Glühen von Sparteïn mit Aetzkalk (Ahrens). Siedep. 142 bis 144° C. Bei der Oxydation liefert es Isonicotinsäure.

Lutidine: C^7H^9N. Dimethylpyridine: $C^5H^3(CH^3)^2N$, existiren in sechs Isomeren, von denen einige in den zwischen 145 und 155° C. siedenden Theilen der aus dem Thieröl und dem Steinkohlentheer abgeschiedenen Basen enthalten sind. α-Aethylpyridin: $C^5H^4(C^2H^5)N$, welches bei der Destillation von Norhydrotropidin (s. Tropin) mit Zinkstaub gebildet wird, siedet bei 150° C. β-Aethylpyridin entsteht bei der Destillation von Cinchonin (Williams) und von Brucin (Oechsner) mit Kalihydrat. Siedep. 166° C. Oxydirt, liefert es Nicotinsäure. γ-Aethylpyridin siedet bei 164 bis 166° C.

Collidine: $C^8H^{11}N$. Trimethylpyridin: $C^5H^2(CH^3)^3N$ (symmetrisches, α, γ, α'), ist im Steinkohlentheer (Mohler, Ahrens) enthalten. Es entsteht beim Erhitzen von Aceton mit NH^4Cl auf 265° C. oder mit Harnstoff auf 140° C. Siehe auch S. 1324. Siedep. 171 bis 172° C. Specif. Gewicht 0,917 bei 15° C. Aldehydcollidin oder Aldehydin ist als α, β'-Methyl-Aethylpyridin: $C^5H^3(CH^3)(C^2H^5)N$, aufzufassen. Ueber dessen Bildung siehe S. 1324. Dasselbe findet sich in kleiner Menge im Fuselöle (Krämer, Pinner). Siedep. 176° C. Es ist unlöslich in Wasser. Bei der Destillation von Cinchonin (Williams) und von Brucin (Oechsner) mit Kalihydrat entstehen Methyl-Aethylpyridine, die mit dem Aldehydcollidin isomer sind. β-Propylpyridin: $C^5H^4(C^3H^7)N$, Conyrin, entsteht durch Destillation von Coniin mit $ZnCl^2$ oder von salzsaurem Coniin mit Zinkstaub (A. W. Hofmann, Ladenburg). Auch durch Erhitzen von Coniin mit Silberacetat und Essigsäure wird Conyrin gebildet (Tafel). Siedep. 165 bis 168° C. Beim Erhitzen mit HJ wird Coniin regenerirt. Ein anscheinend mit dem Conyrin isomeres Propylpyridin entsteht beim Leiten von Nicotindampf durch ein glühendes Rohr (Cahours, Etard).

Die Pyridinbasen mit neun und mehr Atomen Kohlenstoff sind bisher nur wenig bekannt. Der Theorie nach existiren dieselben in einer sehr grossen Zahl von Isomeren. Die als Parvolin: $C^9H^{13}N$, Siedep. 188° C., Coridin: $C^{10}H^{15}N$, Siedep. 211° C., Rubidin: $C^{11}H^{17}N$, Siedep. 230° C., Viridin: $C^{12}H^{19}N$, Siedep. 251° C. bezeichneten Basen des Steinkohlentheeröls sind jedenfalls keine einheitlichen chemischen Individuen.

Die sämmtlichen alkylirten Pyridine, wie z. B. die Picoline, Lutidine, Collidine, werden durch Behandlung mit Natrium in alkoholischer Lösung in alkylirte Piperidine (s. dort) übergeführt, z. B.:

$$\underset{\text{Methylpyridin}}{C^5H^4(CH^3)N} + 6H = \underset{\text{Methylpiperidin.}}{C^5H^9(CH^3)NH}$$

Phenylpyridine: $C^5H^4(C^6H^5)N$, sind in drei Isomeren bekannt. α- und β-Phenylpyridin entstehen aus α- und β-Naphtochinolin durch Oxydation und Erhitzen der hierbei zunächst gebildeten Phenylpyridindicarbonsäuren mit Aetzkalk. Oelige Flüssigkeiten, die beide gegen 270° C. sieden. γ-Phenylpyridin bildet farblose, bei 77° C. schmelzende Krystalle. Letztere Verbindung wird aus Acetessigäther und Benzaldehyd, entsprechend dem Collidin (s. S. 1324), dargestellt.

Thieröl.

Oleum animale, Animalischer Theer.

Geschichtliches. Das durch trockene Destillation thierischer Substanzen erhaltene „*Oleum foetidum*“ war schon im 16. Jahrhundert bekannt.

Die Reinigung desselben durch wiederholte Destillation lehrte Turquet de Mayerne im Anfange des 17. Jahrhunderts. Besonders bekannt wurde das „Thieröl" durch die Anpreisungen von Dippel (1711). Mit der chemischen Untersuchung des Thieröls beschäftigten sich im 19. Jahrhundert Unverdorben, Reichenbach, Anderson und besonders Weidel und Ciamician.

Bei der trockenen Destillation stickstoffhaltiger organischer Körper, wie Leder, Haare, Wolle, Knorpel, Leim etc., wird neben Ammoniak und Ammoniumcarbonat eine braunschwarze, dickflüssige, theerartige Masse von unangenehmem Geruch erhalten, welche gegenwärtig als *Oleum animale foetidum* nur noch eine beschränkte Anwendung in der Veterinärpraxis findet. In dem Thieröl, welches durch trockene Destillation des in dem Knochen enthaltenen Knorpels, Leims und Fettes erhalten wird, sind ausser Ammoniumsalzen, Aminbasen (Methylamin, Aethylamin, Propylamin, Butylamin, Amylamin etc.), Harzen etc. enthalten die Nitrile (s. S. 743) der Propionsäure, der Buttersäure, der Valeriansäure, der Caprinsäure, der Capronsäure, der Isocapronsäure, der Palmitinsäure und der Stearinsäure, ferner Pyrrol: $C^4H^4.NH$, Methylpyrrol: $C^4H^3(CH^3).NH$, Dimethylpyrrol: $C^4H^2(CH^3)^2.NH$; Kohlenwasserstoffe von der Zusammensetzung: C^9H^{14}, $C^{10}H^{16}$, $C^{11}H^{18}$; Pyridin: C^5H^5N, Picolin: C^6H^7N, Lutidin: C^7H^9N, und andere Pyridinbasen; Chinolin: C^9H^7N und andere Chinolinbasen; Phenol: $C^6H^5.OH$, Toluol: $C^6H^5.CH^3$, Aethylbenzol: $C^6H^5.C^2H^5$, Naphtalin: $C^{10}H^8$, und andere Kohlenwasserstoffe (Weidel, Ciamician).

Aetherisches Thieröl, *Oleum animale aethereum, Oleum animale Dippelii.* Unterwirft man den rohen animalischen Theer in einer mit Kühlvorrichtung versehenen Retorte bei gelinder Wärme im Sandbade der Destillation, so gehen etwa 30 bis 40 Proc. davon in Gestalt eines dünnflüssigen, nahezu farblosen Oeles von unangenehmem Geruch und von brennendem Geschmack über, während sich in dem Retortenhalse Ammoniumcarbonat abscheidet. Ein derartiges Liquidum, welches die im Vorstehenden namhaft gemachten Verbindungen im Wesentlichen enthält, wurde früher als *Oleum animale Dippelii* arzneilich angewendet. Die *Pharm. germ. Ed. I* liess jedoch jenes Oel noch mit der vierfachen Menge Wasser mischen und es alsdann von Neuem so lange der Destillation unterwerfen, als es noch farblos oder doch nur wenig gelblich gefärbt übergeht. Nach der Klärung des Destillates sollte hierauf das auf dem Wasser schwimmende Liquidum von letzterem getrennt und alsdann in kleinen, ganz gefüllten, gut verschlossenen Flaschen, geschützt vor Licht, zum arzneilichen Gebrauch aufbewahrt werden. Das auf diese Weise gereinigte Thieröl ist ein dünnflüssiges, farbloses oder schwach gelbliches, brennbares Liquidum von eigenthümlichem, durchdringendem, nicht stinkendem Geruch und brennendem, etwas gewürzhaftem Geschmack. Sein specifisches Gewicht schwankt zwischen 0,750 und 0,850. Es reagirt schwach alkalisch, ist mit Wasser nicht mischbar, löst sich jedoch in jedem Mengenverhältniss in Alkohol, Aether und fetten Oelen. Es besteht aus einem Gemisch der Nitrile obiger Fettsäuren mit Pyrrol, Methylpyrrol, Dimethylpyrrol, Chinolin und anderen Chinolinbasen, kohlenstoffreicheren Pyridinbasen, sowie den in dem Rohöl enthaltenen Kohlenwasserstoffen. Die in Wasser löslichen kohlenstoffärmeren Pyridinbasen, wie Pyridin, Picolin und Lutidin, ebenso die Aminbasen sind in demselben gar nicht oder doch nur in sehr geringer Menge enthalten. Durch den Einfluss von Luft und Licht färbt es sich allmälig braun und verliert seine Dünnflüssigkeit. Derartiges Oel ist zum arzneilichen Gebrauch zu verwerfen.

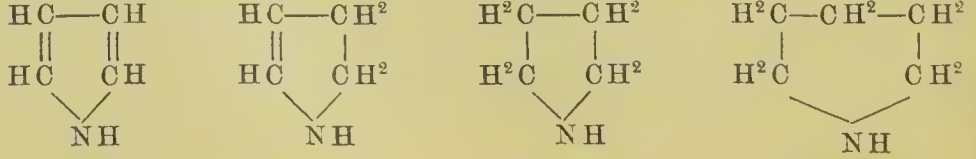
Pyrrol: $C^4H^4.NH$.

Das 1834 von Runge entdeckte Pyrrol findet sich im Verein mit seinen Homologen im Thieröl (Anderson, Weidel), im Steinkohlentheer (Runge), in den Röstproducten des Caffees (Bernheimer), im Tabaksrauch (Vohl, Eulenburg) etc. Künstlich wird es erhalten durch trockene Destillation der Ammoniumsalze der Brenzschleimsäure, der Schleimsäure und der Zuckersäure; durch Erhitzen von Carbopyrrolsäure (s. unten) und von Glutaminsäure oder deren Salzen; durch Erhitzen von Succinimid mit Zinkstaub; beim Durchleiten von Ammoniak und Acetylen durch glühende Röhren (Duvar); durch trockene Destillation von Strychnin (Loebisch, Schoop) oder Nicotin (Laiblin) mit Aetzkalk oder von Morphin mit Zinkstaub (Vongerichten, Schrötter), etc.

Zur Darstellung des Pyrrols dienen die zwischen 115 und 130° C. siedenden Antheile des Thieröles, nachdem dasselbe durch Schütteln mit Säuren von Pyridinbasen und durch Kochen mit Kalilauge von Nitrilen befreit ist. In diese zuvor getrocknete Fraction wird in der Wärme so viel Kalium eingetragen, als sich darin löst, das ausgeschiedene Pyrrolkalium mit Aether gewaschen, mit Wasser zerlegt und im Dampfstrom destillirt. Die übergegangene Oelschicht wird schliesslich durch fractionirte Destillation weiter gereinigt. Auch durch anhaltendes Kochen mit festem Aetzkali lässt sich aus obigen Producten Pyrrolkalium abscheiden (Weidel, Ciamician).

Eigenschaften. Das Pyrrol ist frisch destillirt eine farblose, chloroformartig riechende Flüssigkeit, die sich bei der Aufbewahrung an der Luft rasch bräunt. Es siedet bei 130 bis 131° C. Sein specifisches Gewicht beträgt 0,9752 bei 12,5° C. In Wasser ist es fast unlöslich, in Alkohol und in Aether ist es leicht löslich. Von verdünnten Säuren wird das Pyrrol nur sehr langsam gelöst, ohne jedoch Salze damit zu bilden; beim Erwärmen damit geht es in ein rothes Pulver, das Pyrrolroth: $C^{12}H^{14}N^2O$, über. Der Dampf des Pyrrols färbt einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspan schön roth. Auch die Dämpfe, welche sich beim Kochen von Pyrrolderivaten mit Salzsäure entwickeln, rufen diese Reaction hervor (Runge). Fügt man ferner einer wässerigen Isatinlösung etwas Pyrrol und hierauf verdünnte Schwefelsäure zu, so scheidet sich ein indigblauer Niederschlag aus (V. Meyer). Auch durch Kochen von etwas Isatin und Pyrrol in Eisessig entsteht eine tief blaue Färbung. $HgCl^2$ und $CdCl^2$ scheiden das Pyrrol aus alkoholischer Lösung als krystallinische Doppelverbindung ab. Salpetersäure verharzt das Pyrrol unter Bildung von Oxalsäure.

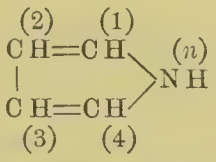
Durch Erwärmen mit Zinkstaub und Essigsäure geht das Pyrrol in Pyrrolin: $C^4H^6.NH$, eine bei 91° C. siedende, in Wasser leicht lösliche Flüssigkeit von alkalischer Reaction und ammoniakalischem Geruch, über. Durch Erhitzen mit HJ und Phosphor geht das Pyrrolin in Pyrrolidin: $C^4H^8.NH$ (Tetramethylenimid), über, eine bei 83° C. siedende, alkalische, piperidinartig riechende Flüssigkeit. Letztere Verbindung entsteht auch durch Einwirkung von Natrium auf alkoholische Succinimidlösung oder durch Destillation von salzsaurem Tetramethylendiamin: $C^4H^8(NH^2)^2$, HCl (siehe S. 715). Die letztere Bildungsweise stellt sich der des Piperidins aus dem salzsauren Pentamethylendiamin (s. S. 1324) zur Seite:

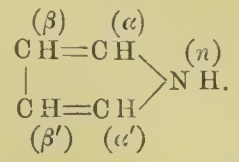


Pyrrol Pyrrolin Pyrrolidin Piperidin.

Wird Pyrrol mit Hydroxylamin in alkoholischer Lösung längere Zeit auf dem Wasserbade erhitzt, so geht es in das Oxim des Bernsteinsäurealdehyds: $\begin{matrix}CH^2—CH=N.OH\\|\\CH^2—CH=N.OH\end{matrix}$, Succindialdoxim, über; farblose, bei 173° C. schmelzende Krystalle. Durch Reduction mit Natrium in alkoholischer Lösung wird letztere Verbindung in Tetramethylendiamin (s. S. 715) verwandelt.

Die Constitution des Pyrrols gelangt durch folgende Formel zum Ausdruck:





Da die Wasserstoffatome in Folge ihrer verschiedenartigen Stellung zum N-Atom nicht gleichwerthig sind, so unterscheidet man die verschiedenen Substitutionsproducte des Pyrrols mit obigen Zahlen oder Buchstaben. Da die Stellungen α und α' oder 1 und 4, sowie β und β' oder 2 und 3 gleichwerthig sind, so leiten sich vom Pyrrol drei Monosubstitutionsproducte ab, je nachdem ein Wasserstoffatom in der α- und α'-Stellung, in der β oder β'-Stellung und in der n-Stellung (in der Imidgruppe: NH) ersetzt ist. Von Disubstitutionsproducten sind sechs Isomere möglich: α, α'; β, β'; α, β oder α', β'; α, β' oder α' β; α, n oder $\alpha' n$ und βn oder $\beta' n$.

α-Methylpyrrol: $C^4H^3(CH^3)NH$, siedet bei 148° C., β-Methylpyrrol: $C^4H^3(CH^3)NH$, bei 143° C. Beide kommen im Thieröl vor. Durch Erwärmen mit starker Salzsäure gehen beide Methylpyrrole in Dihydropyridin: C^5H^7N, über. Das n-Methylpyrrol: $C^4H^4.NCH^3$, aus Pyrrolkalium und CH^3J darstellbar, siedet bei 112,5° C. Das α, α'-Dimethylpyrrol: $C^4H^2(CH^3)^2NH$, des Thieröls siedet bei 165° C. Künstlich wird dasselbe erhalten durch Erhitzen von Acetonylaceton (s. S. 339)[1]) mit alkoholischem Ammoniak auf 150° C. (Paal).

Das lactidartige Anhydrid der α-Pyrrolcarbonsäure oder α-Carbopyrrolsäure, das Pyrocoll: $(C^4H^3N.CO)^2$, entsteht bei der trockenen Destillation des Leimes (Weidel, Ciamician). Gelbliche, bei 268° C. schmelzende Blättchen. Durch Kochen mit Kalilauge entsteht aus dem Pyrocoll die α-Pyrrolcarbonsäure: $C^4H^3.NH—CO.OH$. Farblose, bei 191,5° C. schmelzende Blättchen. Letztere Säure entsteht neben der sehr unbeständigen β-Pyrrolcarbonsäure auch bei der Einwirkung von CO^2 auf Pyrrolkalium bei 200° C.

Tetrajodpyrrol: $C^4J^4.NH$ (Jodol). Dieses als Antisepticum, und zwar als Ersatz für Jodoform, empfohlene Präparat entsteht durch Einwirkung von Jod auf Pyrrolkalium in ätherischer Lösung oder von Jod auf Pyrrol selbst (Ciamician, Dennstedt).

Zur Darstellung desselben mischt man eine Lösung von 1 Thl. Pyrrol in 10 Thln. Alkohol mit einer Auflösung von 12 Thln. Jod in 240 Thln. Alkohol, überlässt die Mischung 24 Stunden sich selbst und fügt dann etwa die vierfache Menge Wasser zu. Die ausgeschiedenen krystallinischen Flocken sind hierauf zu sammeln, mit Wasser auszuwaschen und im Dunkeln bei mässiger Wärme zu trocknen:

$$C^4H^4.NH + 8J = 4HJ + C^4J^4.NH.$$

---

[1]) Wird Acetonylaceton mit $ZnCl^2$ oder P^2O^5 destillirt, so entsteht Dimethylfurfuran: $C^4H^2(CH^3)^2O$ (s. S. 913 und 939); wird Acetonylaceton mit P^2S^5 erhitzt, so wird Dimethylthiophen: $C^4H^2(CH^3)^2S$, Siedep. 134 bis 135° C. (s. S. 939) gebildet (Paal).

Glatter erfolgt die Bildung des Jodols, wenn man Sorge trägt, den bei obiger Reaction gebildeten Jodwasserstoff zu binden, da derselbe anderenfalls eine Rückbildung von Pyrrol bewirken kann. Zu diesem Zweck suspendirt man 1 Thl. Pyrrol in 150 Thln. Wasser, welches 3,3 Thle. Kalihydrat enthält, fügt eine Lösung von 15 Thln. Jod in Jodkalium zu, sammelt den schmutziggrünen Niederschlag nach dem Absetzen, wäscht ihn mit Wasser aus, löst ihn in heissem Alkohol, entfärbt diese Lösung mit Thierkohle und fällt sie dann mit Wasser.

Auch durch Umsetzung von Tetrabrompyrrol mit Jodkalium wird Jodol dargestellt. Eine abgekühlte Lösung von 1 Thl. Pyrrol in 30 Thln. Alkohol wird hierzu mit 6 Thln. Brom versetzt, die Flüssigkeit dann mit der zehnfachen Menge Wasser verdünnt, das ausgeschiedene Tetrabrompyrrol durch Natronlauge gelöst und die filtrirte Lösung durch schweflige Säure wieder ausgefällt.

Eigenschaften. Das Jodol bildet gewöhnlich ein lockeres, hellgelbes, krystallinisches Pulver, welches sich talkartig anfühlt. Aus Alkohol krystallisirt, bildet es glänzende, gelbbraune Prismen oder Tafeln. Es ist geruch- und geschmacklos. In Wasser ist es fast unlöslich (1 : 5000). In Alkohol von 20 Proc. löst es sich 1 : 15, in Aether 1 : 1, in Chloroform 1 : 50. Die alkoholische Lösung des Jodols scheidet im Licht oder bei längerem Kochen eine schwarze Masse aus. Silbernitrat ruft in der alkoholischen Lösung eine weisse, sich jedoch sofort schwärzende Fällung hervor. Alkoholische $HgCl^2$-Lösung bewirkt eine grüne Färbung. Vorsichtig mit concentrirter Schwefelsäure erwärmt, liefert das Jodol eine intensiv grüne Lösung, die sich nach einiger Zeit schmutzigviolett, bezüglich braun färbt. Im Reagensglase erhitzt, entwickelt es bei 140 bis 150° C., ohne zu schmelzen, Joddämpfe. Die Haltbarkeit des Jodols ist nur eine beschränkte.

Die käuflichen Jodole scheinen bisweilen auch jodärmere Substitutionsproducte des Pyrrols zu enthalten.

Prüfung. Die Reinheit des Jodols ergiebt sich durch die Farbe, die krystallinische Beschaffenheit, die Geruch- und Geschmacklosigkeit, sowie die Flüchtigkeit. Mit der zehnfachen Menge Wasser geschüttelt, liefere es ein neutrales Filtrat, welches auf Zusatz von Silbernitrat gar nicht oder doch nur opalisirend getrübt wird.

Es werde vor Licht geschützt aufbewahrt.

Jodol-Cineol: $C^4J^4.NH$, $C^{10}H^{18}O$, wird erhalten, wenn man in erwärmtes Cineol (s. S. 1217) so viel Jodol einträgt, als sich lösen will. Die beim Erkalten ausgeschiedenen Krystalle lassen sich durch Umkrystallisation aus Benzol reinigen. Gelbgrün gefärbte, bei 112° C. schmelzende Blättchen (Hirschsohn, Bertram, Walbaum).

Jodol-Coffeïn: $C^4J^4.NH$, $C^8H^{10}N^4O^2$. Bringt man concentrirte alkoholische Lösungen von Jodol und Coffeïn in äquivalenten Mengen zusammen, so scheidet sich beim Schütteln Jodol-Coffeïn als ein hellgraues, krystallinisches, geruch- und geschmackloses Pulver aus, welches in den meisten Lösungsmitteln wenig oder gar nicht löslich ist.

M. Chinolinbasen.

(Benzopyridine.)

Bei der Destillation von Cinchonin, Chinin, Strychnin und vermuthlich noch von mehrereren anderen Alkaloiden mit Kalihydrat entstehen eine Anzahl flüssiger, unzersetzt flüchtiger, einander sehr ähnlicher Basen, welche in ihrer Zusammensetzung der allgemeinen Formel $C^nH^{2n-11}N$ entsprechen. Diese als Chinolinbasen bezeichneten Verbindungen sind in geringer Menge im animalischen Theer, im Steinkohlentheer, sowie in anderen Producten der trockenen Destillation stickstoffhaltiger Körper enthalten. Die besser bekannten Glieder dieser Basenreihe sind:

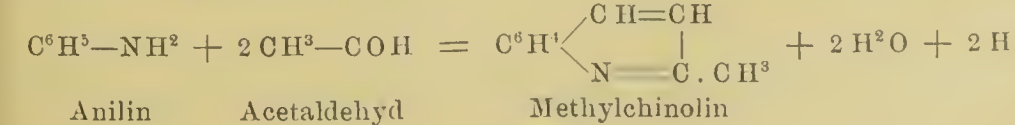
Chinolin: C^9H^7N,
Lepidine: $C^{10}H^9N$.
Cryptidine: $C^{11}H^{11}N$.

Die Chinolinbasen bilden dünnflüssige, in Wasser unlösliche, ohne Zersetzung destillirbare Flüssigkeiten, welche sich in Alkohol und Aether leicht lösen. Mit Säuren vereinigen sie sich ohne Abspaltung von Wasser direct zu Salzen. Letztere sind in Wasser leicht löslich und meist krystallisirbar. Mit Alkyljodiden vereinigen sie sich, entsprechend den tertiären Aminbasen (s. S. 705), direct zu gut krystallisirenden Alkylammoniumjodiden, aus denen durch Behandlung mit feuchtem Silberoxyd leicht lösliche, den Tetraalkylammoniumhydroxyden (s. S. 705) entsprechende, ziemlich unbeständige Basen gebildet werden. Von Salpetersäure und von Chromsäure wird das Chinolin, der einfachste und best studirte Vertreter der Chinolinbasen, ebenso wie die Pyridinbasen, nur schwierig angegriffen. Die Homologen des Chinolins, die Alkylchinoline, werden durch Chromsäure in schwefelsaurer Lösung in Chinolincarbonsäuren, durch Ueberführung der Alkylgruppen in Carboxylgruppen, verwandelt. Kaliumpermanganat führt das Chinolin und die im Benzolkern alkylirten Chinolinbasen in α-, β-Pyridindicarbonsäure (s. S. 1331) über.

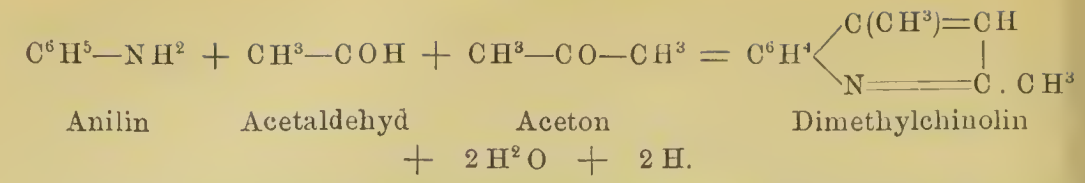
Von den zahlreichen synthetischen Bildungsweisen des Chinolins und seiner Derivate sind die nachstehenden die wichtigsten:

1. Durch Erhitzen von Anilin oder von anderen Amidoverbindungen des Benzols und seiner Homologen mit Glycerin und Schwefelsäure (Methode von Skraup), siehe Chinolin.

2. Durch Erhitzen von aromatischen Amidoverbindungen mit Aldehyden oder mit einem Gemisch von Aldehyden und Ketonen mit Salzsäure (Döbner, v. Miller), z. B.:



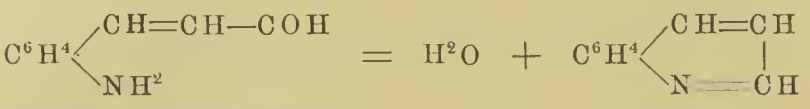
Anilin Acetaldehyd Methylchinolin



Anilin Acetaldehyd Aceton Dimethylchinolin

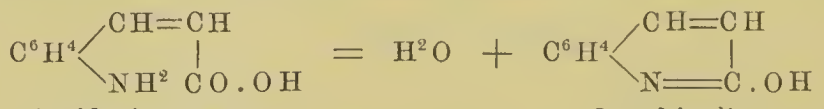
$+ 2H^2O + 2H.$

3. Aus aromatischen Orthoamidoverbindungen, welche am dritten Kohlenstoffatom der Seitenkette ein Sauerstoffatom enthalten, durch Abspaltung von Wasser (Baeyer), z. B.:



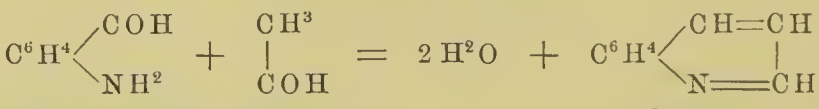
Ortho-Amidozimmtaldehyd Chinolin.

4. Durch Erhitzen von Orthoamidozimmtsäure mit Salzsäure (Baeyer):

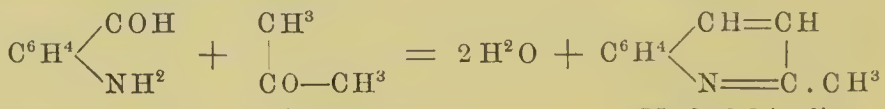


Amidozimmtsäure Oxychinolin.

5. Durch Einwirkung von Natronlauge auf ein Gemisch von Orthoamidobenzaldehyd mit Aldehyden oder mit Ketonen (Friedländer), z. B.:

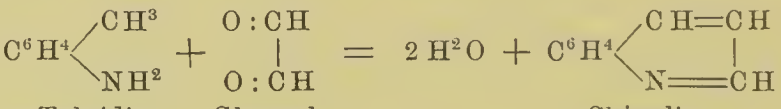


Amidobenzaldehyd Aldehyd Chinolin



Aceton Methylchinolin.

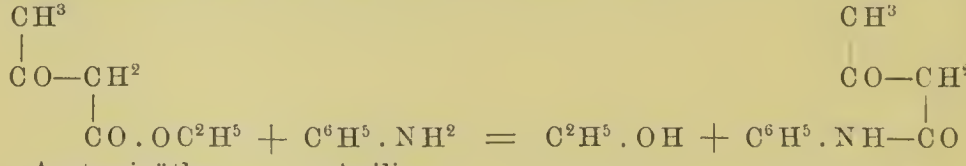
6. Durch Kochen von Ortho-Toluidin mit Glyoxal und Natronlauge (Kulisch):



o-Toluidin Glyoxal Chinolin.

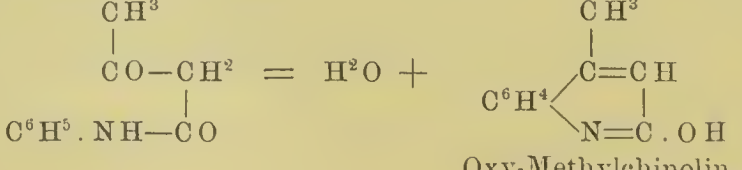
7. Durch Erhitzen von Anilin oder anderen Amidoverbindungen mit Acetessigäther auf 120 bis 150° C. und Zerlegen der hierbei zunächst gebildeten Anilide mit concentrirter Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur oder mit Salzsäure bei 100 bis 120° C. (Knorr), z. B.:

a)



Acetessigäther Anilin

b)



Oxy-Methylchinolin.

Chinolin: C^9H^7N.

Das im Jahre 1842 von Gerhardt entdeckte Chinolin, (Chinoïlin, Chinoleïn, Leucolin) findet sich im Steinkohlentheer (A. W. Hofmann,

O. Fischer u. A.) und Braunkohlentheer (Doebner), im Thieröl (Weidel, Ciamician), im Stuppfett, einem Nebenproduct der Destillation der Quecksilbererze in Idria (Goldschmiedt). Es wird gebildet bei der Destillation von Cinchonin, Chinin und Strychnin (Gerhardt) mit Kalihydrat; beim Leiten der Dämpfe von Allylanilin: $C^6H^5.NH.C^3H^5$, über erhitztes Bleioxyd (Königs); bei der trockenen Destillation von Acroleïnanilin: $C^{18}H^{18}N^2$; beim Erhitzen von Nitrobenzol oder von Anilin mit Glycerin und Schwefelsäure (Skraup), sowie durch Einwirkung von PCl^5 auf Hydrocarbostyril: $C^6H^4<\begin{matrix}CH^2.CH^2.CO\\NH\end{matrix}$ (durch Reduction von Orthonitrozimmtsäure, s. S. 1100, mittelst Zinn und Salzsäure gebildet), und Reduction des hierbei zunächst entstehenden Dichlorchinolins mittelst Jodwasserstoff (Baeyer).

Darstellung. Zur Darstellung von Chinolin wird 1 Thl. Cinchonin mit 3 bis 4 Thln. Kalihydrat und 0,25 bis 1 Thl. Wasser zusammengeschmolzen und das innige Gemisch alsdann bei mässiger Hitze der Destillation unterworfen. Das Destillat wird hierauf mit Salzsäure neutralisirt, die filtrirte Flüssigkeit zur Entfernung anderer flüchtiger Producte zur Trockne verdampft, aus dem Verdampfungsrückstande durch Kalilauge das Chinolin wieder abgeschieden und nach dem Trocknen durch Chlorcalcium, durch oft wiederholte fractionirte Destillation gereinigt.

In reichlicher Menge und in grösserer Reinheit als aus Cinchonin wird das Chinolin aus Anilin und Nitrobenzol gewonnen. Zu diesem Zweck werden 24 g Nitrobenzol, 38 g Anilin und 120 g Glycerin in einem gegen 2 Liter fassenden Kolben mit 100 g englischer Schwefelsäure gemischt, die warm gewordene Masse geschüttelt, bis das Anilinsulfat vollständig gelöst ist und alsdann das Gemisch am Rückflusskühler auf dem Sandbade vorsichtig erhitzt. Anfangs muss die Operation überwacht werden, um die erste stürmische Reaction, welche nach fünf bis zehn Minuten eintritt, zu regeln. Zu diesem Zweck nimmt man den Kolben dann vom Feuer ab, sobald sich die ersten Anfänge einer Dampfentwickelung zeigen. Ist die erste heftige Einwirkung vorüber und hat das intermittirend auftretende Sieden aufgehört, so wird die Mischung von Neuem zum Kochen erhitzt und damit so lange fortgefahren, bis nach zwei- bis dreistündigem Erhitzen nur noch wenig unverändertes Nitrobenzol im Kühlrohr bemerkbar ist. Hierauf wird die braune Flüssigkeit mit dem mehrfachen Volum Wasser versetzt und ein Dampfstrom so lange hindurchgeleitet, bis der Geruch nach Nitrobenzol vollständig verschwunden ist. Zur Abscheidung des Chinolins macht man alsdann den Destillationsrückstand mit Aetznatron stark alkalisch und destillirt die freigemachte Base mittelst eines Dampfstromes, den man durch die Mischung hindurchleitet, über. Das von dem wässerigen Destillat getrennte Rohchinolin (Ausbeute 70 bis 75 Proc. vom angewendeten Nitrobenzol-Anilingemisch) ist durch geschmolzenes Aetzkali sorgfältig zu entwässern und schliesslich durch wiederholte fractionirte Destillation, wobei die bei 227 bis 228° C. übergehenden Antheile zu sammeln sind, zu reinigen. Die Reinigung des Rohchinolins kann auch in der Weise bewirkt werden, dass man es in der sechsfachen Menge Alkohol löst, es durch Zufügen einer berechneten Menge concentrirter Schwefelsäure in das saure schwefelsaure Salz: C^9H^7N, H^2SO^4, überführt, letzteres nach dem Erkalten abfiltrirt, mit Alkohol auswäscht und es schliesslich nach dem Trocknen durch Aetzkali zerlegt (Skraup).

Um das unter obigen Bedingungen vorübergehend eintretende Schäumen des Reactionsproductes zu verhindern, kann man auch zunächst nur das Nitrobenzol in einem mit Rückflusskühler und Scheidetrichter versehenen Rundkolben zum Sieden erhitzen und alsdann die auf dem Wasserbade warm

gehaltene Mischung von Anilin, Glycerin und Schwefelsäure nach und nach in den Scheidetrichter thun und hieraus langsam zutropfen lassen.

Die Bildung des Chinolins aus Nitrobenzol und Anilin findet in folgenden Gleichungen einen Ausdruck:

$$C^6H^5.NO^2 + C^3H^8O^3 = C^9H^7N + 3H^2O + 2O,$$
$$C^6H^5.NH^2 + C^3H^8O^3 = C^9H^7N + 3H^2O + 2H.$$

Auch durch Erhitzen von 76 g Arsensäure, 145 g concentrirter Schwefelsäure, 155 g Glycerin und 50 g Anilin lässt sich bei Einhaltung obiger Versuchsbedingungen Chinolin gewinnen (Ausbeute 92 Proc. vom angewendeten Anilin nach C. A. Knüppel).

Das Chinolin ist ein farbloses, dünnflüssiges, stark lichtbrechendes, brennbares Liquidum von eigenartigem, charakteristischem Geruch und brennend bitterem Geschmack. Es siedet im vollständig entwässerten Zustande bei 236 bis 238° C., bei Gegenwart von Feuchtigkeitsspuren schon bei 227 bis 228° C. (uncorrig.); sein specifisches Gewicht beträgt bei 20° C. 1,0947. Das Chinolin reagirt alkalisch. In einer Kältemischung aus flüssiger Kohlensäure und Aether erstarrt es bei — 19,5° C. Es verbindet sich leicht mit Säuren zu krystallisirbaren Salzen, aus denen es durch Aetzalkalien wieder abgeschieden wird. In Wasser löst es sich nur wenig, dagegen mischt es sich in allen Mengenverhältnissen mit Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff, fetten und ätherischen Oelen. Das Chinolin ist sehr hygroskopisch; in feuchter Atmosphäre nimmt es $1^1/_2$ Mol. Wasser auf. Metallsalzlösungen werden durch Chinolin, unter Abscheidung der Hydroxyde, zersetzt. Rauchende Schwefelsäure führt es im Wasserbade im Wesentlichen in Ortho-Chinolinsulfosäure: $C^9H^6N.SO^3H$ (s. S. 1347), welche farblose, glänzende, in Wasser schwer lösliche Krystalle bildet, über; ein Gemisch von concentrirter Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure verwandelt es in krystallisirbare Nitrochinoline: $C^9H^6N.NO^2$; Bromdampf erzeugt seidenglänzende, bei 175° C. schmelzende Nadeln von Tribromchinolin: $C^9H^4Br^3N$. Wird eine Lösung von Chinolin in Schwefelkohlenstoff mit einer Lösung von Brom in viel Schwefelkohlenstoff versetzt, so wird Tetrabromchinolin: $C^9H^3Br^4N$, gebildet. Farblose, bei 119° C. schmelzende Nadeln. Durch Oxydation mittelst Kaliumpermanganat geht das Chinolin in Chinolinsäure (siehe S. 1331) über. Unter dem Einfluss von Luft und Licht nimmt es allmälig eine braune Färbung an. Beim Erwärmen mit Jodamyl: $C^5H^{11}J$, liefert das Chinolin schöne Krystalle von Amylchinolinjodür: $C^9H^7N.C^5H^{11}J$. Letztere Verbindung giebt, wenn das angewendete Chinolin Methylchinolin enthielt, beim Erhitzen mit Kalihydrat einen schönen, aber nicht sehr beständigen, blauen Farbstoff: $C^{28}H^{35}N^2J$ (Nadler, Merz), das Cyaninblau oder Cyanin oder Jodcyanin oder Chinolinblau des Handels. Dasselbe krystallisirt in schön grünen, metallisch glänzenden Tafeln, welche sich in Alkohol mit prachtvoll blauer Farbe lösen. Einen ganz ähnlichen Farbstoff: $C^{30}H^{39}N^2J$, liefert auch das Lepidin (A. W. Hofmann). Ein Gemenge beider diente früher zum Blaufärben von Seide.

Bei der Einwirkung von Natrium auf Chinolin oder beim Leiten von Chinolin durch glühende Röhren entstehen Dichinoline: $C^9H^6N.C^9H^6N$.

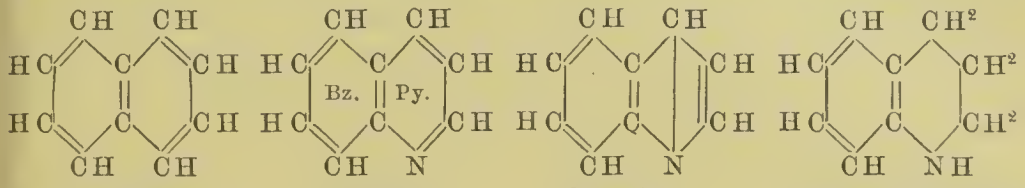
Durch nascirenden Wasserstoff (Zinn und Salzsäure, oder Natriumamalgam) wird das Chinolin in Tetrahydrochinolin: $C^9H^{10}.NH$ (siehe unten), übergeführt. Letztere Verbindung siedet bei 245° C. Sie ist zum Unterschied vom Chinolin, welches als tertiäre Base fungirt, eine secundäre Base. Als intermediäres Reductionsproduct entsteht hierbei Dihydrochinolin: $C^9H^8.NH$. Farblose, bei 161° C. schmelzende Krystalle.

Wird Tetrahydrochinolin mit starker Jodwasserstoffsäure (specif. Ge-

wicht 1,9) und amorphem Phosphor auf 230° C. erhitzt, so geht es in Dekahydrochinolin: $C^9H^{17}N$, über; stark alkalisch reagirende, coniinartig riechende, bei 48° C. schmelzende Krystalle vom Siedep. 204° C.

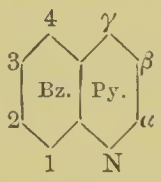
Ueber das Verhalten des Chinolins, nach Zusatz von Salzsäure, gegen Reagentien s. S. 1344.

Aus der Synthese des Chinolins aus Allylanilin und aus Hydrocarbostyril, sowie aus den anderen zahlreichen Synthesen, ebenso aus dem Verhalten gegen Agentien geht hervor, dass das Chinolin einen Benzolkern enthält, in welchem 2 Atome Wasserstoff unter Bildung eines zweiten Kohlenstoffringes durch den Rest C^3H^3N ersetzt sind. Es kann das Chinolin mit grosser Wahrscheinlichkeit als Naphtalin aufgefasst werden, in welchem eine in der α-Stellung befindliche CH-Gruppe durch Stickstoff ersetzt ist:



Naphtalin — Chinolin I. — Chinolin II. — Tetrahydrochinolin.

Das Chinolin enthält somit einen Benzolkern (Bz.) und einen Pyridinkern (Py.). Einige Umsetzungen und Bildungsweisen des Chinolins machen jedoch auch obige Formel II. wahrscheinlich. Aehnlich wie beim Naphtalin und Pyridin bezeichnet man die substituirten Wasserstoffatome, die unter einander sämmtlich ungleichwerthig sind, mit verschiedenen Zeichen:



Die drei Wasserstoffatome des Pyridinkerns, bezüglich deren Stellungen, werden als α-, β-, γ-Stellung oder als Py-α, Py-β, Py-γ-Stellung oder auch als Py-1, Py-2, Py-3-Stellung bezeichnet, die vier Wasserstoffatome des Benzolkerns, bezüglich deren Stellungen, werden dagegen als Ortho- (1), Meta- (2), Para- (3) und Ana- (4)-Stellung oder als Bz-1, Bz-2, Bz-3, Bz-4-Stellung unterschieden. Monosubstitutionsproducte des Chinolins existiren somit in sieben Isomeren, je nachdem die Substitution in der α-, β-, γ-, Ortho-, Meta-, Para- oder Ana-Stellung stattgefunden hat.

Prüfung. Die Reinheit des Chinolins ergiebt sich durch die Farbe: farblos oder blassgelblich, den Siedepunkt: 227 bis 228° C. (vergl. S. 1342), das specifische Gewicht: 1,093 bis 1,096 bei 15° C., die Flüchtigkeit und die klare Löslichkeit in verdünnter Salzsäure (harzartige Stoffe). Mit der 40- bis 50fachen Menge Wassers geschüttelt, liefere es ein Filtrat, welches durch Chlorkalklösung nicht violett gefärbt wird: Anilin.

Er werde geschützt vor Licht aufbewahrt.

Die Salze des Chinolins, welche wegen ihrer antipyretischen und antiseptischen Eigenschaften vorübergehend als Ersatz des Chinins eine arzneiliche Anwendung gefunden haben, werden durch Neutralisation der freien Base mit den betreffenden Säuren dargestellt.

Das salzsaure Chinolin: C^9H^7N, HCl, ist nur schwierig krystallisirbar. Es bildet mit vielen Metallchloriden, wie z. B. den Chloriden des Antimons, Cadmiums, Goldes, Platins, schwer lösliche, krystallisirbare Doppelsalze.

Das Chinolinplatinchlorid: $(C^9H^7N, HCl)^2PtCl^4 + 2H^2O$, bildet gelbe, bei 225° C. schmelzende, schwer lösliche Nadeln, das Chinolingoldchlorid: $C^9H^7N, HCl + AuCl^3$, gelbe, in kaltem Wasser wenig lösliche Nadeln. Das schwefelsaure Chinolin ist krystallisirbar, aber sehr zerfliesslich. Das salpetersaure Chinolin: C^9H^7N, HNO^3, krystallisirt aus Alkohol in weissen, luftbeständigen Nadeln. Das rhodanwasserstoffsaure Chinolin: $C^9H^7N, CNSH + xH^2O$, durch Wechselwirkung von Chinolinhydrochlorid und Rhodankalium dargestellt, bildet farblose Krystalle.

Das weinsaure Chinolin: $[3\,C^9H^7N + 4\,C^4H^6O^6]$, bildet farblose, luftbeständige, glänzende, nadelförmige Krystalle, welche leicht in Wasser und in heissem Alkohol löslich sind (Friese).

Das salicylsaure Chinolin: $C^9H^7N, C^7H^6O^3$, bildet ein weisses, krystallinisches, in Wasser schwer lösliches (es erfordert mehr als 100 Thle. Wasser zur Lösung) Pulver. Das dem salicylsauren Salz isomere paraoxybenzoësaure Chinolin lässt sich in gut ausgebildeten, farblosen Krystallen erhalten, die in Wasser schwer löslich sind.

Erkennung. Die wässerige Lösung der Chinolinsalze wird durch Kalilauge milchigweiss getrübt; allmälig findet eine Abscheidung von Oeltröpfchen statt, die sich leicht in Aether und in Alkohol lösen. Jod-Jodkalium ruft nach J. Donath einen rothbraunen, in Salzsäure unlöslichen Niederschlag (noch 1 : 25 000) hervor. Phosphomolybdänsäure erzeugt in der mit Salzsäure oder Salpetersäure versetzten Chinolinsalzlösung einen gelblichweissen Niederschlag (noch 1 : 25 000). Pikrinsäure liefert einen gelben (noch 1 : 17 000), Ferrocyankalium einen grünlichen, Quecksilberchlorid und Quecksilbercyanid einen weissen, Kaliumquecksilberjodid einen gelblichweissen, Kaliumdichromat (vorsichtig zugesetzt) einen gelben, krystallinischen Niederschlag: $(C^9H^7N)^2H^2Cr^2O^7$, der durch Umkrystallisation aus heissem Wasser in glänzende, gelbe, bei 164 bis 167° C. schmelzende Nadeln verwandelt werden kann. Das aus Benzol umkrystallisirte Chinolinpikrat schmilzt bei 203° C.

Chinolinbetaïn: $C^9H^7N<\begin{matrix}CH^2\\CO\end{matrix}>O + H^2O$, bildet farblose, bei 171° C. schmelzende Nadeln. Das salzsaure Salz entsteht beim Erhitzen von Chinolin mit Monochloressigsäure (Vongerichten).

Chinolinjodoform: $3\,C^9H^7N + CHJ^3$, durch Vermischen der ätherischen Lösungen von Chinolin und Jodoform und Umkrystallisiren der sich nach einigen Stunden ausscheidenden Verbindung aus Aether zu erhalten, bildet grosse, durchsichtige, bei 65° C. schmelzende Nadeln, die durch Alkohol in ihre Componenten zerfallen (Rhoussopoulos).

Chinolinchloralhydrat: $C^9H^7N + C^2HCl^3O + H^2O$, bildet dicke, bei 65° C. schmelzende Nadeln, die durch Alkohol zersetzt werden. Zur Darstellung lässt man ein Gemisch aus Chinolin, Chloral und Aether einige Stunden stehen, verdunstet dann die Lösung, wäscht die ausgeschiedenen Krystalle mit wenig Wasser und krystallisirt sie aus Benzol um (Rhoussopoulos).

Chinolinresorcin: $2\,C^9H^7N + C^6H^6O^2$, durch Zusammenschmelzen äquivalenter Mengen der Componenten bei 100° C. zu erhalten, scheidet sich in glänzenden, bei 102° C. schmelzenden Blättchen aus, wenn die heisse alkoholische Lösung mit Wasser bis zur bleibenden Trübung versetzt wird (Hock).

Oxychinolin: $C^9H^6(OH)N$. Die Oxychinoline zeigen gleichzeitig den Charakter von Phenolen und von Basen. Die Oxychinoline, welche die OH-Gruppe im Benzolkern enthalten, Chinophenole, Oxybenzchinoline, entstehen beim Schmelzen der Chinolinsulfosäuren mit Kalihydrat oder aus

den drei isomeren Amidophenolen nach der Chinolinsynthese von Skraup (s. S. 1341). Ortho-Oxybenzchinolin schmilzt bei 75° C., Para-Oxybenzchinolin bei 193° C., Ana-Oxybenzchinolin bei 235 bis 238° C.

Die im Pyridinkern hydroxylirten Chinoline sind schwächere Basen und Phenole als die Oxybenzchinoline. Das α-Oxychinolin, Carbostyril, entsteht bei der Reduction der Ortho-Nitrozimmtsäure mit Zinn und Salzsäure (vergl. S. 1340); sublimirbare, bei 198 bis 199° C. schmelzende Nadeln. Das γ-Oxychinolin, Kynurin, durch Erhitzen von Kynurensäure (siehe unten) — Schmiedeberg, Schultzen, Kretschy — oder durch Oxydation von Cinchonin und von Cinchonidin (Skraup) mit Chromsäure dargestellt, bildet Nadeln, die 3 Mol. H^2O enthalten. Es schmilzt wasserfrei bei 201° C.

Von den Chinolincarbonsäuren, welche, ähnlich wie die Amidosäuren, gleichzeitig den Charakter von Säuren und Basen zeigen, und sich durch Ersatz eines oder mehrerer Wasserstoffatome des Chinolins durch die Gruppe CO.OH ableiten, sind zahlreiche Isomere bekannt, z. B.:

Die α-Chinolincarbonsäure: $C^9H^6N—CO.OH$, Chinaldinsäure, durch Oxydation von α-Methylchinolin mit Chromsäure darstellbar, bildet farblose, asbestartige Nadeln, die 2 Mol. H^2O enthalten. Sie schmilzt wasserfrei bei 156° C.

Die β-Chinolinmonocarbonsäure: $C^9H^6N—CO.OH$, durch Oxydation von β-Methylchinolin mit Chromsäure und durch Erhitzen von Acridinsäure auf 120 bis 130° C. entstehend, bildet kleine, tafelförmige, bei 275° C. schmelzende Krystalle, welche wenig in kaltem Wasser, leicht in heissem Wasser und in Alkohol löslich sind.

Die Cinchoninsäure: $C^9H^6N—CO.OH$ (γ-Chinolinmonocarbonsäure), welche neben anderen Säuren bei der Oxydation des Cinchonins mittelst Salpetersäure (Weidel) oder Kaliumpermanganat (Skraup) gebildet wird, krystallisirt mit 2 Mol. Krystallwasser in diamantglänzenden, an der Luft verwitternden Prismen, welche schwer in Wasser und in Alkohol, gar nicht in Aether löslich sind. Bei 120° giebt sie ihr Krystallwasser ab, ohne dabei eine Zersetzung zu erleiden. Sie schmilzt bei 254° C.

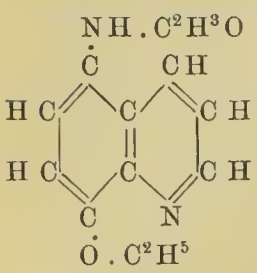
Von den vier im Benzolkern carboxylirten Chinolinmonocarbonsäuren: $C^9H^6N—CO.OH$, entstehen die Ortho-, Meta- und Para-Chinolinmonocarbonsäure durch Oxydation von Ortho-, Meta- und Para-Toluchinolin (aus den drei isomeren Toluidinen und Nitrotoluolen mit Glycerin und Schwefelsäure, entsprechend dem Chinolin, siehe S. 1341, darstellbar), die Ortho-, Para- und Ana-Chinolinmonocarbonsäure beim Erhitzen der drei isomeren Amido- und Nitrobenzoësäuren mit Glycerin und Schwefelsäure auf 150° C. Die Orthochinolinmonocarbonsäure schmilzt bei 187° C., die Metasäure bei 249° C., die Parasäure bei 291 bis 295° C. und die Anasäure über 360° C.

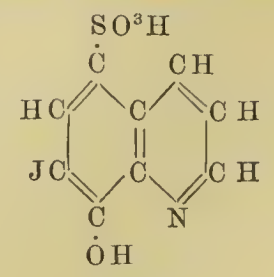
Als eine Oxychinolinmonocarbonsäure: $C^9H^5(OH)N—CO.OH$, ist die Kynurensäure anzusehen, die im Hundeharn bei Fleischfütterung vorkommt. Sie krystallisirt mit 1 Mol. H^2O. Sie wird bei 140° C. wasserfrei und schmilzt dann bei 257° C. (Liebig, Schmiedeberg, Schultzen, Kretschy).

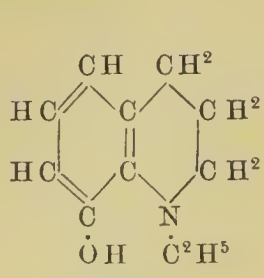
Acridinsäure: $C^9H^5N(CO.OH)^2$ (α-, β-Chinolindicarbonsäure), entsteht durch Oxydation von Acridin (s. dort) mittelst Kaliumpermanganat. Sie krystallisirt mit 2 Mol. Krystallwasser in farblosen Nadeln, die bei 120 bis 130° Wasser und Kohlensäureanhydrid verlieren und in β-Chinolinmonocarbonsäure übergehen.

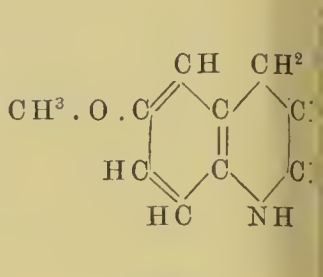
Bei der Destillation mit Aetzkalk liefern die sämmtlichen Chinolincarbonsäuren Chinolin.

Als Abkömmlinge des Oxychinolins, bezüglich des Oxytetrahydrochinolins sind das Analgen, Loretin, Kairin, Thallin und andere arzneilich angewendete Körper zu betrachten:


Analgen


Loretin


Kairin


Thallin.

Analgen: $C^9H^5N(O.C^2H^5)NH.C^2H^3O$, Aethoxy-Acetylamidochinolin (G. N. Vis). Zur Darstellung dieses, als Antineuralgicum arzneilich empfohlenen Präparates wird Ortho-Oxychinolin: $C^9H^6N.OH$ (siehe Kairin) durch Kochen mit NaOH (1 Mol.) und C^2H^5Br (1 Mol.) in alkoholischer Lösung zunächst in o-Aethoxychinolin: $C^9H^6N.OC^2H^5$, verwandelt, dieses durch Salpetersäure von 1,52 specif. Gewicht, unter Abkühlung, in Nitro-o-Aethoxychinolin: $C^9H^5(NO^2)N.OC^2H^5$, übergeführt, letzteres durch Zinn und Salzsäure zu der entsprechenden Amidoverbindung: $C^9H^5(NH^2)N.OC^2H^5$, reducirt und schliesslich durch Kochen mit Eisessig und Essigsäureanhydrid acetylirt. Das Analgen bildet, aus siedendem Wasser umkrystallisirt, farblose, bei 155° C. schmelzende Nadeln, die schwer löslich in kaltem Wasser (7 : 1000), leicht löslich in Alkohol sind. In säurehaltigem Wasser löst es sich unter Salzbildung zu mehr oder minder intensiv gelbroth gefärbten Flüssigkeiten auf. Ueber die Constitution des Analgen siehe oben.

Das jetzt als „Analgen oder Benzanalgen“ im Handel befindliche Präparat ist die der vorstehenden Acetylverbindung entsprechende Benzoylverbindung: $C^9H^5N(O.C^2H^5)NH.C^7H^5O$. Letzteres bildet weisse, geruch- und geschmacklose Krystalle, welche bei 208° C. schmelzen. In Wasser ist es unlöslich, in Alkohol in der Kälte schwer, in der Wärme leicht löslich. Von Säuren wird es, unter Salzbildung, zu gefärbten Flüssigkeiten gelöst.

Loretin: $C^9H^4JN(OH)SO^3H$, Jod-Oxychinolinsulfosäure (A. Claus). Zur Gewinnung dieses, als Jodoformersatz angewendeten Arzneimittels wird Ortho-Oxychinolin: $C^9H^6N.OH$ (s. Kairin) durch Einwirkung von rauchender Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur oder durch Erhitzen mit englischer Schwefelsäure in o-Oxychinolin-ana-Sulfosäure: $C^9H^5(SO^3H)N.OH$, übergeführt und letztere alsdann dadurch jodirt, dass äquivalente Mengen der Sulfosäure, Kaliumcarbonat und Jodkalium in wässeriger Lösung mit der ein Atom actives Chlor repräsentirenden Menge Chlorkalk gekocht werden und dieses Gemisch hierauf, nach dem Erkalten, mit der zur Umsetzung erforderlichen Menge Salzsäure versetzt wird. Hierdurch scheidet sich das Calciumsalz des Loretins als ein orangerothes, in Wasser fast unlösliches, krystallinisches Pulver aus, welches schliesslich, nach dem Auswaschen, durch Salzsäure zerlegt wird. Das Loretin bildet ein rothgelbes, krystallinisches Pulver oder intensiv gelbe, glasglänzende Nadeln, welche wenig in Wasser, Alkohol, Aether etc. löslich sind. In heisser concentrirter Schwefelsäure löst es sich ohne Zersetzung auf und wird beim Eingiessen dieser Lösung in Wasser wieder krystallinisch abgeschieden. Loretin ist luft- und lichtbeständig. Beim Erhitzen bräunt es sich gegen 250° C. und wird bei 260° C., unter Entwickelung von Joddämpfen, zersetzt. Ueber die Constitution des Loretins siehe oben.

Kairin: $C^{11}H^{15}NO$, HCl. *A*-Kairin, salzsaures Aethyl-Oxytetrahydro-

chinolin. Dieses zeitweilig als Antipyreticum angewendete Chinolinderivat wird nach O. Fischer in folgender Weise dargestellt: Chinolin wird durch mehrtägiges Erwärmen mit der 10fachen Menge rauchender Schwefelsäure im Wasserbade, oder einstündiges Erhitzen von 1 Thl. Chinolin mit $3^1/_2$ Thln. rauchender Schwefelsäure auf 170° C. zunächst in die krystallisirbare Ortho-(o-)-Chinolinsulfosäure: $C^9H^6N.SO^3H$, übergeführt, letztere dann durch Schmelzen mit Aetznatron in o-Oxychinolin: $C^9H^6N.OH$, verwandelt und dieses durch Zinn und Salzsäure zu o-Oxytetrahydrochinolin: $C^9H^9NH.OH$, reducirt. Durch Einwirkung von Jodäthyl geht letztere Verbindung in ein Additionsproduct mit C^2H^5J über, welches durch Natriumcarbonat unter Abspaltung von HJ, Aethyl-Oxytetrahydrochinolin: $C^9H^9N(C^2H^5)'.OH$, liefert. Diese Verbindung, welche aus Aether oder Ligroïn in farblosen, bei 76° C. schmelzenden Blättchen krystallisirt, ist eine einsäurige Base, die durch directe Addition mit Säuren krystallisirbare Salze liefert. Ueber die Constitution derselben siehe oben.

Das salzsaure Salz obiger Base, das eigentliche Kairin, wird erhalten durch Lösen derselben in verdünnter Salzsäure oder durch Versetzen dieser Lösung mit starker Salzsäure, worin das Hydrochlorat schwer löslich ist.

Eigenschaften. Das Kairin bildet farblose, rhombische Prismen oder ein weisses, krystallinisches, geruchloses Pulver, welches sich leicht in Wasser, etwas schwerer in Alkohol löst. Die wässerige Lösung besitzt salzigen und zugleich kühlenden Geschmack. Beim Aufbewahren nimmt dieselbe eine bräunliche Farbe an. Durch Natriumcarbonat wird die wässerige Lösung getrübt, in Folge einer Ausscheidung der freien Base. Kali- und Natronlauge wirken ähnlich, jedoch löst sich die ausgeschiedene Base in einem Ueberschuss des Fällungsmittels wieder auf.

Die wässerige Lösung des Kairins wird durch wenig Eisenchloridlösung vorübergehend violett, durch etwas mehr Eisenchloridlösung dunkel braunroth gefärbt. Rauchende Salpetersäure färbt die Kairinlösung blutroth. Kaliumdichromatlösung ruft in verdünnter wässeriger Kairinlösung zunächst eine dunkle Färbung hervor, die sich jedoch schon nach kurzer Zeit als ein schwer löslicher, dunkelvioletter Farbstoff abscheidet, der sich in Alkohol mit blauvioletter Farbe löst.

Prüfung. Die Reinheit des Kairins ergiebt sich durch die weisse Farbe, die krystallisirte oder wenigstens krystallinische Beschaffenheit, die Löslichkeit in Wasser und Alkohol mit neutraler oder doch nur schwach saurer Reaction und durch die Flüchtigkeit. In concentrirter Schwefelsäure löse es sich ohne Färbung.

Als Kairin-M, Kairolin, wird das Methyl-Oxytetrahydrochinolin: $C^{10}H^{13}NO$, HCl oder $C^9H^9(CH^3)N.OH$, HCl, bezeichnet. Dasselbe wird entsprechend dem Kairin-A, unter Anwendung von CH^3J, dargestellt. Es ähnelt in seinen Eigenschaften dem Kairin-A.

Thallin: $C^9H^9(O.CH^3)NH$. Para-Methoxytetrahydrochinolin, Tetrahydroparachinanisol. Das Sulfat obiger Base wird wegen seiner antipyretischen, antiseptischen und gährungshemmenden Eigenschaften arzneilich angewendet (Skraup).

Zur Darstellung des Thallins wird das Para-Nitrophenol: $C^6H^4(NO^2).OH$ (s. S. 982), durch Erwärmen mit KOH, CH^3J und $CH^3.OH$ in Para-Nitrophenolmethyläther: $C^6H^4(NO^2)O.CH^3$, Para-Nitroanisol verwandelt und letztere Verbindung hierauf durch Reduction mit Zinn und Salzsäure in Para-Amidophenolmethyläther: $C^6H^4(NH^2)O.CH^3$, Para-Amidoanisol, Para-Anisidin, übergeführt. Ein Gemenge von Para-Nitroanisol und Para-Amidoanisol wird sodann, ähnlich wie bei der Darstellung

des Chinolins, s. S. 1341, mit Glycerin und Schwefelsäure längere Zeit auf 140 bis 155° C. erhitzt:

$$C^6H^4\begin{cases}NH^2\\O.CH^3\end{cases} + C^3H^8O^3 = C^{10}H^9NO + 3H^2O + 2H,$$

1,4 Amidoanisol — Glycerin — Para-Chinanisol

$$C^6H^4\begin{cases}NO^2\\O.CH^3\end{cases} + C^3H^8O^3 = C^{10}H^9NO + 3H^2O + 2O.$$

1,4 Nitroanisol — Glycerin — Para-Chinanisol

Das hierbei gebildete Para-Chinanisol wird durch Natronlauge und darauf folgende Destillation als ölige Flüssigkeit abgeschieden und hierauf durch Reduction mit Zinn und Salzsäure zu Tetrahydro-Parachinanisol: $C^{10}H^{13}NO$, reducirt. Letztere Base, das freie Thallin, bildet, aus Petroleumäther umkrystallisirt, farblose, rhombische Octaëder, die bei 42° C. schmelzen. Die Krystalle zeigen cumarinartigen Geruch. Sie besitzen neutrale Reaction, lösen sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether und verbinden sich mit Säuren zu krystallisirbaren Salzen. Die Constitution des Thallins wird durch die auf S. 1346 angegebene Formel illustrirt.

Thallinsulfat: $(C^{10}H^{13}NO)^2H^2SO^4 + 2H^2O$. *Thallinum sulfuricum.* Zur Darstellung des Thallinsulfats wird reines Thallin in der vierfachen Menge warmen Wassers gelöst und die Lösung mit einer berechneten Menge Schwefelsäure versetzt. Die beim Erkalten sich ausscheidenden Krystalle werden direct gesammelt und getrocknet oder aus Alkohol umkrystallisirt.

Eigenschaften. Das Thallinsulfat scheidet sich aus verdünntem Alkohol in langen, farblosen Nadeln aus. Das käufliche Sulfat bildet ein weisses, krystallinisches, schwach cumarinartig riechendes Pulver von säuerlich-salzigem und zugleich schwach bitterem, etwas gewürzigem Geschmack. Ueber Schwefelsäure und bei 100° C. verliert das Thallinsulfat sein Krystallwasser. Es löst sich in etwa 7 Thln. Wasser und in 100 Thln. Alkohol von 90 Proc. mit saurer Reaction. In Aether und in Chloroform ist es nur wenig löslich. Die wässerige Lösung nimmt beim Aufbewahren eine braune Farbe an. Eisenchlorid ruft in der wässerigen Thallinsulfatlösung eine intensiv grüne Färbung hervor — daher der Name Thallin, von θάλλος abgeleitet —, die nach 24 Stunden in Roth übergeht. Bei Gegenwart von Schwefelsäure ist die Grünfärbung beständiger. Rauchende Salpetersäure ruft in der wässerigen Lösung, jedoch erst nach dem Erwärmen, eine tief rothe Färbung hervor. Concentrirte Schwefelsäure löst das Thallinsulfat ohne Färbung auf, auf Zusatz von etwas Salpetersäure nimmt die Lösung jedoch sofort eine tief rothe Färbung an. Chlorwasser ruft in der wässerigen Lösung eine weisse Trübung und gleichzeitig eine grüne Färbung hervor; Ammoniak führt letztere Färbung in Blassröthlich über.

Prüfung. Die Reinheit des Thallinsulfats ergiebt sich durch die weisse Farbe, die krystallinische Beschaffenheit, die klare und farblose Löslichkeit in Wasser und die vollständige Flüchtigkeit. In concentrirter Schwefelsäure löse es sich ohne Färbung. Es werde vor Licht geschützt aufbewahrt.

Thallinhydrochlorid: $C^{10}H^{13}NO, HCl$, bildet feine, in Wasser leicht, in Alkohol etwas schwerer lösliche Nadeln. Thallintartrat: $C^{10}H^{13}NO, C^4H^6O^6$, ist ein weisses, krystallinisches Pulver, welches sich in 10 Thln. Wasser, kaum in Alkohol löst. Thallintannat bildet ein gelbbraunes, amorphes Pulver, welches kaum in Wasser, wohl aber in Alkohol löslich ist.

Chinosol wird von F. Fritzsche u. Comp. ein Gemisch aus schwefelsaurem Ortho-Oxychinolin und Kaliumsulfat genannt und als Antisepticum

empfohlen. Dasselbe soll durch 10- bis 12stündiges Kochen von Ortho-Oxychinolin (2 Mol.) mit Kaliumpyrosulfat (1 Mol.) in alkoholischer Lösung erhalten werden. Das Chinosol ist ein krystallinisches, schwefelgelbes Pulver, welches in Wasser leicht löslich ist. Alkohol entzieht dem Präparate das Oxychinolinsulfat. Durch Eisenchlorid wird die wässerige Lösung schwarzgrün gefärbt, Sodalösung scheidet daraus Oxychinolin krystallinisch aus. Das Chinosol wird durch den Harn als schwer lösliche Oxychinolin-Glycuronsäure: $C^{15}H^{15}NO^7$, secernirt.

Argentol[1]), soll das Silbersalz(?) des Chinosols, Chinosolsilber, sein. Gelbliches, in Wasser schwer lösliches, fast geruchloses Pulver, 31,7 Proc. Silber enthaltend.

Diaphterin oder Oxychinaseptol soll eine Verbindung sein von 1 Mol. Ortho-Oxychinolin (s. Kairin) mit 1 Mol. orthophenolsulfosaurem Ortho-Oxychinolin: $C^6H^4(OH)SO^3H . C^9H^6(OH)N + C^9H^6(OH)N$. Dasselbe bildet gelbe, durchsichtige, bei 85° C. schmelzende Säulen, die sich in der gleichen Menge Wasser lösen. In starkem Alkohol ist es schwer löslich. Beim Erhitzen über 200° C. spaltet es sich in Oxychinolin und Phenol. Die wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid blaugrün gefärbt; auf Zusatz von Salzsäure geht die Färbung in Gelb über. Sodalösung scheidet aus der wässerigen Lösung Oxychinolin aus. Antisepticum (Emmerich).

Thermifugin soll das Natriumsalz einer Methyl-Oxyhydrochinolincarbonsäure: $C^9H^8N(CH^3)(OH)CO . ONa$, sein. Fast farblose, in Wasser leicht lösliche Krystalle, deren Lösung sich rasch bräunt (Nencki).

Antipyrin: $C^{11}H^{12}N^2O$.

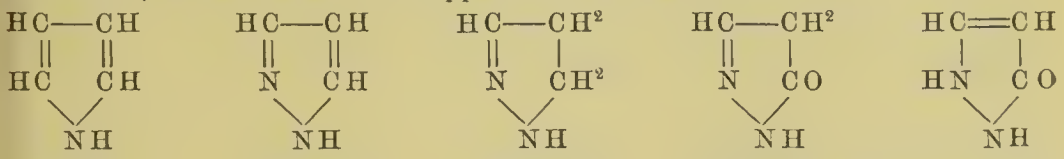
Moleculargewicht: 188.

(In 100 Theilen, C: 70,21; H: 6,39; N: 14,89; O: 8,51.)

Syn.: *Pyrazolonum phenyldimethylicum*, Phenyl-Dimethyl-Isopyrazolon, Analgesin, Anodynin, Parodyn, Phenylon, Sedatin.

Das Antipyrin, welches als Antipyreticum ausgedehnte arzneiliche Anwendung findet, wurde früher von seinem Entdecker Knorr als ein Chinolinderivat betrachtet. Nach weiterer Untersuchung ist dasselbe jedoch als ein Pyrazolabkömmling anzusehen.

Die Pyrazolverbindungen enthalten einen fünfgliedrigen, aus 3 Atomen C und aus 2 Atomen N bestehenden ringförmigen Kern. Die einfachste Pyrazolverbindung, das Pyrazol: $C^3H^4N^2$, selbst ist zu betrachten als Pyrrol: $C^4H^4 . NH$, in dem eine CH-Gruppe durch N ersetzt ist:



[1]) Argentamin ist eine Auflösung von 10 Thln. Silberphosphat in einer Lösung von 10 Thln. Aethylendiamin: $C^2H^4(NH^2)^2$ (s. S. 713) in 100 Thln. Wasser. Farblose, alkalisch reagirende Flüssigkeit vom specif. Gewicht 1,077 bis 1,081, die sich mit Wasser und Weingeist in jedem Mengenverhältnisse mischt. Kochsalzhaltige und eiweisshaltige Flüssigkeiten rufen keine Niederschläge hervor. Salzsäure scheidet Chlorsilber aus; Kaliumchromat scheidet Silberchromat erst nach Zusatz von etwas Salpetersäure ab (Schering).

Der Silbergehalt lässt sich sich in dem Argentamin durch Titration mit Rhodanammoniumlösung (s. I. anorgan. Thl., S. 1053) ermitteln: 1 ccm Argentamin, 100 ccm Wasser, 5 ccm Salpetersäure von 25 Proc.

Durch Addition von 2 Atomen Wasserstoff entsteht aus dem Pyrazol das Pyrazolin: $C^3H^6N^2$, und aus letzterem durch Ersatz von 2 Atomen H durch O das Pyrazolon: $C^3H^4N^2O$, aus welchem durch Atomumlagerung das Isopyrazolon: $C^3H^4N^2O$, gebildet wird.

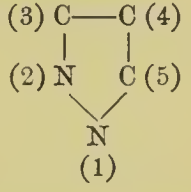
Das Pyrazol: $C^3H^4N^2$, entsteht beim Erhitzen von Epichlorhydrin (s. S. 275) mit Hydrazinhydrat: $N^2H^4 + H^2O$, und $ZnCl^2$, sowie durch directe Addition von Diazoessigsäure (s. S. 413) mit Acetylendicarbonsäure (s. S. 701), bezüglich deren Aether, und darauf folgendes Erhitzen der hierdurch gebildeten Pyrazoltricarbonsäure: $C^3HN^2(CO.OH)^3$. Farblose, pyridinartig riechende, bei 70° C. schmelzende Nadeln von schwach basischen Eigenschaften; Siedep. 187° C.

Das Pyrazolin: $C^3H^6N^2$, wird durch Einwirkung von Hydrazinhydrat $N^2H^4 + H^2O$, auf Acroleïn (s. S. 691) bei gewöhnlicher Temperatur gebildet. Farblose, schwach chokoladeartig riechende, bei 144° C. siedende Flüssigkeit von basischem Charakter. Die Salze des Pyrazolins färben Holzstoff intensiv gelb.

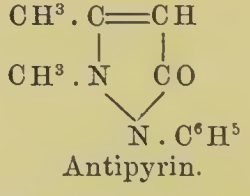
Das Pyrazolon: $C^3H^4N^2O$, bildet farblose, bei 164° C. schmelzende Nadeln, welche beim Erhitzen der Pyrazoloncarbonsäure mit Wasser entstehen. Der Aether letzterer Säure wird bei der Einwirkung von Hydrazinhydrat: $N^2H^4 + H^2O$, auf Oxalessigsäureäther (s. S. 533) gebildet. Das mit dem Pyrazolon tautomere Isopyrazolon: $C^3H^4N^2O$, ist nur in seinen Alkyl- und Phenylderivaten bekannt.

Direct wird das Pyrazolon erhalten durch Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Formylessigäther, ein Condensationsproduct, welches aus Ameisensäure- und Essigsäureäthyläther in ähnlicher Weise durch Natrium gebildet wird wie der Acetessigäther aus Essigsäureäthyläther (s. S. 614).

Um die Stellung der substituirenden Gruppen in diesen Kernen, speciell in dem Pyrazolonkern, angeben zu können, werden die fünf Glieder mit den Zahlen 1 bis 5 bezeichnet:



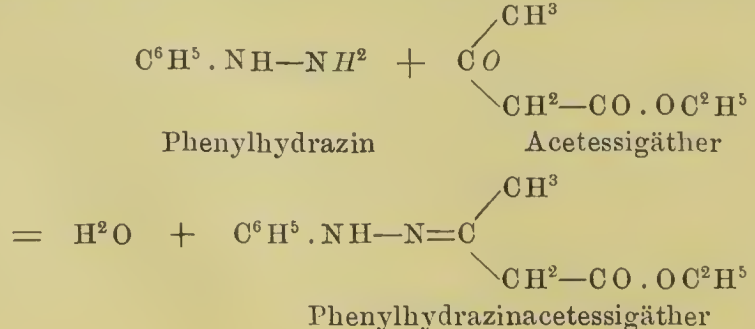
(3) C—C (4)
(2) N C (5)
N
(1)



$CH^3.C{=}CH$
$CH^3.N$ CO
$N.C^6H^5$
Antipyrin.

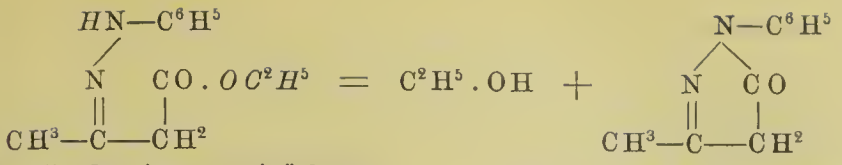
Das Antipyrin würde hiernach als (1)-Phenyl-(2,3)-Dimethyl-Isopyrazolon zu bezeichnen sein.

Darstellung. 100 g Phenylhydrazin werden mit 125 g Acetessigäther gemischt, das in Folge Bildung von Phenylhydrazinacetessigäther ausgeschiedene Wasser wird hierauf getrennt und das ölige Condensationsproduct etwa zwei Stunden im Wasserbade erwärmt, bis dasselbe nach dem Erkalten erstarrt. Das hierbei gebildete Phenyl-Methyl-Pyrazolon wird durch Waschen mit Aether und darauf folgendes Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt:



$C^6H^5.NH{-}NH^2 + CO$ (CH^3, $CH^2{-}CO.OC^2H^5$)
Phenylhydrazin — Acetessigäther

$= H^2O + C^6H^5.NH{-}N{=}C$ (CH^3, $CH^2{-}CO.OC^2H^5$)
Phenylhydrazinacetessigäther

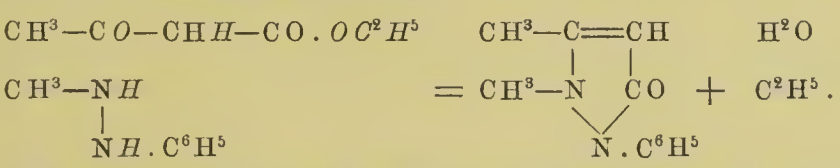


Phenylhydrazinacetessigäther — Phenyl-, Methyl-Pyrazolon.

Nach dem Reichspatent Nr. 72824 wird das Phenyl-, Methyl-Pyrazolon durch Einwirkung von Phenylhydrazin in schwefelsaurer Lösung auf Acetessigäther erzeugt, das Reactionsproduct alsdann mit Natronlauge alkalisch gemacht, mit Aether ausgeschüttelt und die nach dem Abdestilliren des Aethers verbleibende Masse schliesslich im Vacuum destillirt.

Das Phenyl-Methyl-Pyrazolon bildet farblose, glänzende, bei 127° C. schmelzende Krystalle. Durch Oxydation mit Eisenchlorid oder Platinchlorid geht es in Pyrazolblau, einen dem Indigblau ähnlichen Farbstoff, über. Diese Reaction kann auch zur Erkennung aller Pyrazolonderivate mit unveränderter CH^2-Gruppe dienen. Wird das Phenyl-Methyl-Pyrazolon mit CH^3J in methylalkoholischer Lösung (20 Thle. $C^{10}H^{10}N^2O$, 14 Thle. CH^3J und 20 Thle. $CH^3.OH$) auf 100 bis 110° C. erhitzt und hierauf das zunächst gebildete CH^3J-Additionsproduct mit Natronlauge behandelt, so wird unter Abspaltung von HJ Antipyrin abgeschieden. Hierbei findet gleichzeitig eine Umlagerung des Pyrazolonkerns in einen Isopyrazolonkern statt.

Das Antipyrin wird auch direct durch Erhitzen von Methyl-Phenylhydrazin und Acetessigäther erhalten:



Auch durch Erwärmen von Methyl-Phenylhydrazin mit β-Brom-Crotonsäure: $CH^3—CBr{=}CH—CO.OH$, in wässeriger oder alkoholischer Lösung wird Antipyrin gebildet.

Das Roh-Antipyrin wird durch Umkrystallisiren aus heissem Aether, Ligroïn oder Toluol gereinigt.

Eigenschaften. Das Antipyrin bildet farblose, tafelförmige, monokline Krystalle von kaum wahrnehmbarem Geruch und mild bitterem Geschmack. Es schmilzt bei 113° C. Bei höherer Temperatur siedet es unter theilweiser Verkohlung und Entwickelung unangenehm riechender, alkalisch reagirender Dämpfe, während ein Theil des Antipyrins unzersetzt sublimirt. Es löst sich in weniger als 1 Thl. kalten Wassers, in etwa 1 Thl. Alkohol von 90 Proc., in 0,5 Thln. Chloroform und in etwa 50 Thln. Aether mit neutraler Reaction.

Die wässerige Lösung des Antipyrins (1 : 100) giebt mit Gerbsäurelösung eine starke weisse Fällung. 2 ccm wässeriger Antipyrinlösung (1 : 100) werden durch zwei Tropfen rauchender Salpetersäure grün und durch einen, nach vorhergegangenem Erhitzen zum Sieden, zugesetzten weiteren Tropfen dieser Säure roth gefärbt. Wird eine concentrirte Lösung des Antipyrins in verdünnter Essigsäure mit Kaliumnitrit versetzt, so tritt zunächst eine dunkelgrüne Färbung und nach einiger Zeit eine Abscheidung grüner Krystalle von Nitrosoantipyrin: $C^{11}H^{11}(NO)N^2O$, ein. Eisenchlorid ruft in verdünnten Antipyrinlösungen (noch 1 : 100000) eine tiefrothe Färbung hervor, die auf Zusatz von concentrirter Schwefelsäure in Gelb übergeht. Tanninlösung ruft in der wässerigen Antipyrinlösung (1 : 100) eine weisse Fällung hervor.

Beim Eintragen von Brom in eine Lösung von Antipyrin in Chloroform wird Antipyrindibromid: $C^{11}H^{12}Br^2N^2O$, gebildet; auf Zusatz von Aether wird es in leicht zersetzbaren Krystallen abgeschieden. Schon beim Uebergiessen mit Wasser geht das Antipyrindibromid in das schwer lösliche Bromantipyrin: $C^{11}H^{11}BrN^2O$, Bromopyrin, über; farblose, bei 117° C. schmelzende Nadeln.

Wird Antipyrin in Toluollösung mit Natrium, unter Einleiten von CO^2, gekocht, so geht es in β-Methyl-Amidocrotonsäureanilid: $NH.CH^3—C.CH^3=CH—CO.NH.C^6H^5$, über; farblose, bei 145° C. schmelzende Nadeln. Beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge wird das Antipyrin unter Abspaltung von β-Methyl-Phenylhydrazin (s. S. 966) zersetzt.

Prüfung. Die Reinheit des Antipyrins ergiebt sich durch das Aeussere, den Schmelzpunkt: 113° C., die Flüchtigkeit, sowie die Neutralität und Farblosigkeit der wässerigen Lösung. Schwefelwasserstoff verändere die wässerige Antipyrinlösung nicht. Concentrirte reine Schwefelsäure werde durch Antipyrin nicht gefärbt.

Nachweis des Antipyrins im Harn. Das Antipyrin geht zum Theil als Oxyantipyringlycuronsäure, zum Theil als solches in den Harn über und kann darin meist direct durch Eisenchloridlösung nachgewiesen werden. Ist der Harn zu dunkel gefärbt, so schüttele man ihn, nach Zusatz von etwas Ammoniak, mit Chloroform aus und prüfe den Verdunstungsrückstand mit Eisenchlorid oder rauchender Salpetersäure (s. oben).

Zur quantitativen Bestimmung des Antipyrins versetzt man in einem Maasskolben die nicht zu verdünnte Lösung mit $^1/_{10}$-Normal-Jodlösung in geringem Ueberschuss, fügt auf je 50 ccm der Jodlösung 4 ccm Jodwasserstoffsäure vom specif. Gewicht 1,7 zu, schüttelt bis zur Klärung und füllt zur Marke auf. Nach dem Filtriren durch Asbest bestimmt man hierauf in einem aliquoten Theile des Filtrats das nicht gebundene Jod durch Titration mit $^1/_{10}$-Normal-Natriumthiosulfatlösung (Stärkelösung als Indicator). Die Menge des Antipyrins lässt sich dann leicht, unter Zugrundelegung der Gleichung:

$$\underset{(188)}{C^{11}H^{12}N^2O} + HJ + \underset{(254)}{2J} = C^{11}H^{12}N^2O, HJ.J^2$$

berechnen (Kippenberger).

Antipyrinsalicylat: $C^{11}H^{12}N^2O.C^7H^6O^3$, *Pyrazolonum phenyldimethylicum salicylicum*, Salipyrin, wird durch Zusammenschmelzen von 188 Thln. Antipyrin und 138 Thln. Salicylsäure im Wasserbade, und Umkrystallisiren der wieder erstarrten Masse aus verdünntem Alkohol erhalten. Farblose, kleine Krystalle oder ein weisses, krystallinisches Pulver, bei 92° C. schmelzend. Das Salipyrin löst sich in etwa 200 Thln. Wasser von 15° C. und in 25 Thln. siedendem Wasser zu einer schwach sauer reagirenden Flüssigkeit. In Chloroform ist es leicht löslich, ziemlich leicht löslich in Alkohol und in Aether. Beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure wird Salicylsäure, beim Erwärmen mit Natronlauge Antipyrin abgeschieden. Verdünnte Eisenchloridlösung färbt die wässerige Lösung des Salipyrins violett, bei weiterem Zusatz tritt ein mehr bräunlicher Farbenton auf. Rauchende Salpetersäure ruft eine Grünfärbung, Tanninlösung eine weisse Fällung in der wässerigen Lösung hervor.

Mandelsaures Antipyrin: $C^{11}H^{12}N^2O.C^8H^8O^3$, Tussol, entsprechend dem Salipyrin, aus Antipyrin und Mandelsäure (s. S. 1080) bereitet, bildet ein weisses, krystallinisches Pulver oder kleine, farblose, bei 53° C. schmelzende Krystalle. In Wasser löst sich das Tussol mässig leicht zu einer

schwach sauer reagirenden Flüssigkeit auf. Eisenchlorid färbt die wässerige Lösung tief roth, rauchende Salpetersäure grün.

β-Resorcylsaures Antipyrin: $(C^{11}H^{12}N^2O)^2.C^7H^6O^4$, β-Resalgin, scheidet sich als ein allmälig erstarrendes Oel aus beim Zusammenbringen concentrirter wässeriger Lösungen von 2 Mol. Antipyrin und 1 Mol. β-Resorcylsäure (s. S. 1083). Nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol oder Essigäther bildet es farblose, sauer reagirende, bei 115° C. schmelzende Nadeln, welche sich in 150 Thln. kaltem und in 20 Thln. kochendem Wasser lösen. In Alkohol und in Essigäther ist es leicht löslich, in Aether dagegen unlöslich (Pétit, Fèvre).

Resopyrin: $C^{11}H^{12}N^2O$, $C^6H^4(OH)^2$ (?), bildet sich als ein krystallinischer Niederschlag beim Zusammenbringen concentrirter wässeriger Lösungen von Antipyrin und Resorcin in äquivalenten Mengen. Farblose, rhombische Krystalle, die in Wasser unlöslich sind, sich dagegen leicht in Alkohol (1:5), weniger leicht in Aether (1:100) auflösen (Barbey, Patein, Dufau).

Formopyrin: $CH^2(C^{11}H^{11}N^2O)^2 + H^2O$, Methylendiantipyrin, scheidet sich bei achttägigem Stehen einer wässerigen Lösung von Antipyrin und Formaldehyd aus (Marcourt, Stolz). Farblose, bei 155 bis 165° C. schmelzende, tafelförmige Krystalle, die unlöslich in Wasser, leichter löslich in Weingeist (1:10) sind. Arzneilich empfohlen.

Chloral-Antipyrin: $C^{11}H^{12}N^2O.CCl^3—CH(OH)^2$, Hypnal, wird erhalten beim Zusammenreiben von 188 Thln. Antipyrin und 165,5 Thln. Chloralhydrat bis zur Verflüssigung. Beim Umkrystallisiren der so resultirenden öligen Masse aus heissem Wasser scheidet sich das Chloral-Antipyrin in farblosen, octaëdrischen, bei 67 bis 68° C. schmelzenden Krystallen aus, welche sich in etwa 15 Thln. Wasser lösen.

Wendet man unter obigen Bedingungen nur 94 Thle. Antipyrin an, so soll eine Verbindung $C^{11}H^{12}N^2O.2\,CCl^3—CH(OH)^2$ entstehen, die ebenfalls bei 67 bis 68° C. schmilzt, sich aber schon in 10 Thln. Wasser löst. Gegen Eisenchlorid und gegen wenig rauchende Salpetersäure verhält sich die Lösung des Chloral-Antipyrins wie die des Antipyrins (Béhal, Choay).

Erwärmt man das Gemisch aus 188 Thln. Antipyrin und 165,5 Thln. Chloralhydrat einige Zeit auf 100 bis 110° C. und krystallisirt schliesslich die allmälig erstarrte Masse aus Alkohol um, so resultiren farblose, bei 186 bis 187° C. schmelzende Krystalle: $C^{11}H^{12}N^2O.CCl^3—CHO$, die in Wasser unlöslich sind (Reuter).

Butylchloral-Antipyrin: $C^{11}H^{12}N^2O + C^4H^5Cl^3O.H^2O$, Butylhypnal, entsprechend dem Hypnal, aus Butylchloralhydrat dargestellt, bildet farblose, bei 70° C. schmelzende Nadeln, die sich in 30 Thln. Wasser lösen (Bernin).

Migraenin ist ein Gemisch aus Coffeïn, Antipyrin und Citronensäure; nach J. J. Hoffmann 89,4 Proc. Antipyrin, 8,2 Proc. Coffeïn und 0,56 Proc. Citronensäure enthaltend.

Ferropyrin: $(C^{11}H^{12}N^2O)^3Fe^2Cl^6$, Ferripyrin, *Antipyrinum cum ferro*, ist ein feines, orangerothes Pulver, welches 64 Proc. Antipyrin und 12 Proc. Eisen enthalten soll. Es löst sich in kaltem Wasser im Verhältniss von 1:5 zu einer blutroth gefärbten Flüssigkeit, die beim Erhitzen rubinrothe, bei 220 bis 225° C. schmelzende Blättchen abscheidet. Aus Methylalkohol, in dem es ziemlich leicht löslich ist, lässt es sich in orangerothen, glänzenden Blättchen erhalten. In Aether ist es fast unlöslich (Knoll u. Comp.).

Jodantipyrin: $C^{11}H^{11}JN^2O$, Jodopyrin, welches durch Einwirkung von Chlorjod auf Antipyrin gebildet wird, krystallisirt in farblosen, glänzen-

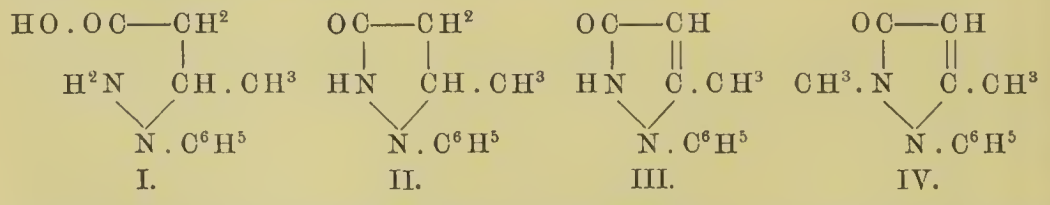
den, bei 160° C. schmelzenden Nadeln, welche schwer löslich in kaltem, leichter löslich in heissem Wasser und in Alkohol sind. Eisenchlorid färbt die wässerige Lösung nur schwach bräunlich (Dittmar).

Aethyloxyantipyrin: $C^{11}H^{11}(O.C^2H^5)N^2O$, wird entsprechend dem Antipyrin, unter Anwendung von Para-Aethoxyphenylhydrazin: $C^6H^4(O.C^2H^5)NH—NH^2$ (aus Para-Phenetidin darstellbar), gewonnen. Farblose, glänzende, bei 91° C. schmelzende Blättchen oder Nadeln, die in Wasser leicht löslich sind und sich ähnlich wie das Antipyrin verhalten (Stolz).

Dimethyl-Amidoantipyrin: $C^{11}H^{11}N^2O.N(CH^3)^2$, Pyramidon. Zur Darstellung dieses, an Stelle von Antipyrin angewendeten Präparates wird zunächst Nitrosoantipyrin (s. S. 1351) durch Reduction mit Zinkstaub und Essigsäure in alkoholischer Lösung in Amidoantipyrin: $C^{11}H^{11}N^2O.NH^2$ verwandelt: hellgelbe, bei 109° C. schmelzende, spiessige Krystalle. Letzteres wird alsdann durch Einwirkung von CH^3J, bei Gegenwart von Kalihydrat, in methylalkoholischer Lösung in Dimethyl-Amidoantipyrin übergeführt. Farblose, bei 108° C. schmelzende Krystalle, die leicht in Wasser, Alkohol und Aether löslich sind. Eisenchlorid färbt die wässerige Lösung violett, verdünnte Jodtinctur blau (Knorr, Stolz).

Tolypyrin: $C^{12}H^{14}N^2O$, entsprechend dem Antipyrin, unter Anwendung von Para-Tolylhydrazin: $CH^3.C^6H^4—NH—NH^2$, dargestellt, bildet farblose, bitter schmeckende, bei 136 bis 137° C. schmelzende Krystalle, die sich in 14 Thln. Wasser von 15° C. lösen. Tolypyrinsalicylat: $C^{12}H^{14}N^2O.C^7H^6O^3$, Tolysal, dem Salipyrin entsprechend, bildet farblose, bei 101 bis 102° C. schmelzende Krystalle, welche in Wasser schwer löslich sind (Knorr).

Isoantipyrin: $C^{11}H^{12}N^2O$, ist dem Antipyrin in den Eigenschaften und in der Wirkung sehr ähnlich. Zu dessen Darstellung wird β-brombuttersaures Kalium: $CH^3—CHBr—CH^2—CO.OK$, in der $2^1/_2$fachen Menge Wasser gelöst, die Lösung mit Natriumacetat und einer berechneten Menge Phenylhydrazin: $C^6H^5.NH—NH^2$, versetzt, und, nachdem die Mischung sich einige Zeit selbst überlassen ist, im Dampfbade erwärmt. Schüttelt man nach dem Erkalten das Reactionsproduct mit Aether aus, so geht in letzteren das durch Wasserabspaltung aus der zunächst entstandenen Phenylhydrazinbuttersäure (I) gebildete Iso-Phenyl-Methyl-Hydropyrazolon (II) in Lösung (farblose, bei 127° C. schmelzende Nadeln). Durch Erwärmen mit einer berechneten Menge von Eisenchlorid geht letztere Verbindung in Iso-Phenyl-Methyl-Pyrazolon (III: farblose, bei 167° C. schmelzende Nadeln) über, welches schliesslich durch Methylirung mit CH^3J (s. Antipyrin) in Isoantipyrin (IV) verwandelt wird:



Das Isoantipyrin bildet farblose, tafelförmige, bei 113° C. schmelzende Krystalle, die sich leicht in Wasser und in Alkohol lösen. Gegen Kaliumnitrit und gegen Eisenchlorid verhält sich das Isoantipyrin dem Antipyrin sehr ähnlich. Das salicylsaure Isoantipyrin ist, zum Unterschied von Salipyrin, nur schwer krystallisirbar; das Isoantipyrinpikrat schmilzt bei 168° C., wogegen das Antipyrinpikrat bei 187° C. schmilzt (Lederer).

Das Isochinolin: C^9H^7N oder $C^6H^4<\begin{matrix}CH=CH\\ |\\ CH=N\end{matrix}$, zu welchem verschiedene Alkaloide, wie z. B. Hydrastin, Narcotin, Berberin, Papaverin, in naher Beziehung stehen, findet sich ebenfalls im Steinkohlentheer (Hoogewerff, van Dorp). Synthetisch kann es aus Homophtalsäureimid: $\begin{matrix}C^6H^4.CO\\ |\\ CH^2.CO\end{matrix}>NH$ (durch Destillation von isouvitinsaurem Ammonium, s. S. 1059, darstellbar), durch Erhitzen mit Zinkstaub (Le Blanc), oder durch Erwärmen mit Phosphoroxychlorid auf 150 bis 170° C. und Behandeln des hierbei zunächst gebildeten Dichlorisochinolins: $C^9H^5Cl^2N$, mit HJ und Phosphor bei 200° C. gewonnen werden (Gabriel). Isochinolin wird ferner erhalten beim Erhitzen von Zimmtaldoxim: $C^6H^5—CH=CH—CH:N.OH$ (Schmelzp. 138° C.), mit P^2O^5 im Wasserbade (Bamberger, Goldschmidt), sowie durch Eintropfen eines Gemisches von 1 Thl. Benzylidenamidoacetal: $C^6H^5—CH=N—CH^2—CH(O.C^2H^5)^2$, und 2 Thln. concentrirter Schwefelsäure in 3 Thle. Schwefelsäure, die auf 160° C. erwärmt ist (Pomeranz). Nach dem Erkalten ist das Reactionsproduct mit Wasser zu verdünnen, der abgespaltene Benzaldehyd abzudestilliren, hierauf die Flüssigkeit mit Natronlauge alkalisch zu machen und das Isochinolin mit Wasserdämpfen überzutreiben (Ausbeute 50 Proc. der theoretischen Menge). Das hierzu erforderliche Benzylidenamidoacetal entsteht, unter Wasserabspaltung, beim Vermischen von Benzaldehyd und Amidoacetal (s. S. 317) in äquivalenten Mengen:

$$\begin{matrix}C^6H^5—COH\\ \text{Benzaldehyd}\end{matrix} + \begin{matrix}H^2N—CH^2\\ |\\ CH(O.C^2H^5)^2\\ \text{Amidoacetal}\end{matrix} = \begin{matrix}C^6H^5—CH=N—CH^2\\ |\\ CH(O.C^2H^5)^2\\ \text{Benzylidenamidoacetal}\end{matrix} + H_2O$$

$$\begin{matrix}C^6H^5—CH=N—CH^2\\ |\\ CH(O.C^2H^5)^2\end{matrix} = 2\,C^2H^5.OH + C^6H^4\begin{matrix}CH=N\\ |\\ CH=CH\end{matrix}.$$

Das Isochinolin bildet eine feste, bei 23 bis 24° C. schmelzende und bei 236 bis 237° C. siedende Masse. In seinem Verhalten ähnelt es dem Chinolin. Kaliumpermanganat führt das Isochinolin in Phtalsäure (durch Zerstörung des Pyridinkerns) und in β-, γ-Pyridincarbonsäure, Cinchomeronsäure (durch Zerstörung des Benzolkerns) über. Durch Reduction mit Zinn und Salzsäure geht das Isochinolin in Tetrahydroisochinolin: $C^9H^{10}.NH$, über; farblose, bei 232 bis 233° C. siedende Flüssigkeit.

Durch Einwirkung von Benzotrichlorid: $C^6H^5.CCl^3$, auf ein Gemisch gleicher Molecüle α-Methylchinolin und Isochinolin, bei Gegenwart von $ZnCl^2$, entsteht ein schön rother Farbstoff, das Chinolinroth: $C^{26}H^{19}ClN^2$ (A. W. Hofmann).

Lepidine oder Methylchinoline: $C^9H^6(CH^3)N$, sind in sieben Isomeren bekannt:

1. α-Methylchinolin, Chinaldin, findet sich im Steinkohlentheer (Jacobsen, Reimer). Künstlich wird es durch Condensation von Ortho-Amidobenzaldehyd mit Aceton (s. S. 1340), sowie durch Einwirkung von Anilin auf Acetaldehyd (s. S. 1339) erhalten. Zur Darstellung erwärmt man ein Gemenge von 1 Thl. Anilin, $1^1/_2$ Thln. Paraldehyd und 2 Thln. roher Salzsäure mehrere Stunden lang auf dem Wasserbade und destillirt dann das Product mit Natronlauge. Farblose, chinolinartig riechende Flüssigkeit, die bei 246 bis 247° C. siedet. Mit Säuren verbindet es sich zu krystallisirbaren Salzen. Die wässerige Lösung der letzteren wird durch Eisenchlorid roth gefärbt. Durch Zinn und Salzsäure wird es zu Tetrahydromethyl-

chinolin: $C^6H^4{=}C^3H^5(CH^3).NH$, welches bei 247 bis 248° C. siedet, reducirt. Durch Chromsäure wird das Methylchinolin zu α-Chinolincarbonsäure: $C^9H^6N{-}CO.OH$ (s. S. 1345), durch Kaliumpermanganat zu Acetyl-Orthoamidobenzoësäure: $C^6H^4\begin{cases}NH.C^2H^3O\\CO.OH\end{cases}$, oxydirt; farblose, bei 180° C. schmelzende Nadeln.

Durch Erhitzen von 2 Thln. Chinaldin, 1 Thl. Pthalsäureanhydrid und 1 Thl. $ZnCl^2$ auf 200° C. entsteht ein schön gelber Farbstoff, das Chinolingelb oder Chinophtalon: $C^{18}H^{11}NO^2$. Das Chinolingelb des Handels, welches Wolle und Seide schön gelb färbt, ist das Natriumsalz der Sulfosäure dieses Farbstoffes (Jacobsen, Reimer).

2. β-Methylchinolin (aus Anilin und Propionaldehyd, siehe S. 1339) siedet bei 250° C.; 3. γ-Methylchinolin, Lepidin, findet sich im Steinkohlentheer und in den Destillationsproducten des Cinchonins mit KOH (Williams, Hoogewerff, van Dorp). Es siedet bei 255° C.

Die weiteren vier isomeren Methylchinoline, welche die CH^3-Gruppe im Benzolkern enthalten und daher auch als Methylbenzchinoline bezeichnet werden, bilden sich, entsprechend dem Chinolin, durch Erhitzen der drei isomeren Toluidine und Nitrotoluole mit Glycerin und Schwefelsäure: Toluchinoline —. Die Orthoverbindung siedet bei 247 bis 248° C., die Metaverbindung bei 250° C., die Paraverbindung bei 257 bis 258° C. und die Anaverbindung bei 250 bis 252° C.

Cryptidine: $C^{11}H^{11}N$, existiren der Theorie nach in sehr zahlreichen Isomeren, die sich zum Theil als Aethylchinoline, zum Theil als Dimethylchinoline charakterisiren. Die im Steinkohlentheer vorkommenden und bei der Destillation von Cinchonin mit KOH sich bildenden, gegen 270° C. siedenden Cryptidine sind bisher nur sehr wenig bekannt.

Basen der Formel $C^{12}H^{13}N$ und $C^{13}H^{15}N$ sind ebenfalls nach den auf S. 1339 u. f. angegebenen synthetischen Methoden dargestellt worden.

α-Phenylchinolin: $C^9H^6(C^6H^5)N$, durch Erhitzen von Zimmtaldehyd mit Anilin und Salzsäure auf 200° C. darstellbar, bildet Nadeln, die bei 84° C. schmelzen. β-Phenylchinolin: $C^9H^6(C^6H^5)N$, durch Condensation von 1,2-Amidobenzaldehyd mit Phenylacetaldehyd durch Natronlauge zu erhalten, ist ein in der Kälte erstarrendes Oel. γ-Phenylchinolin: $C^9H^6(C^6H^5)N$, scheint zu den Chinaalkaloiden in Beziehung zu stehen; krystallinische Flocken oder Nadeln vom Schmelzp. 61 bis 62° C. Para-Phenylchinolin: $C^9H^6(C^6H^5)N$, durch Erhitzen von Para-Amidodiphenyl, Nitrobenzol, Glycerin und Schwefelsäure darstellbar, bildet rhombische, bei 110° C. schmelzende Tafeln.

Naphtochinoline: $C^{13}H^9N$, entstehen durch Erhitzen von α- und β-Naphtylamin mit Nitrobenzol, Glycerin und Schwefelsäure. α-Naphtochinolin schmilzt bei 50° C., β-Naphtochinolin bei 90° C. Phenanthroline: $C^{12}H^8N^2$, werden durch Erhitzen von m- und p-Diamidobenzol mit Glycerin und Schwefelsäure gebildet; Anthrachinolin: $C^{17}H^{13}N$, wird durch Erhitzen von Amidoanthracen, Nitrobenzol, Glycerin und Schwefelsäure erzeugt.

Chinoxaline nennt man Abkömmlinge des Chinoxalins, einer Verbindung, die durch Einwirkung von Ortho-Diamidobenzol auf Glyoxal in wässeriger Lösung bei 50 bis 60° C. gebildet wird (Hinsberg):

$$C^6H^4\begin{matrix}NH^2\\NH^2\end{matrix} + \begin{matrix}COH\\|\\COH\end{matrix} = C^6H^4\begin{matrix}N{=}CH\\|\\N{=}CH\end{matrix} + 2\,H^2O.$$

Die sauerstofffreien Chinoxaline sind schwache, einsäurige Basen von chinolin- und piperidinartigem Geruch, die in Wasser, Alkohol und Aether löslich sind. Gegen Oxydationsmittel sind die Chinoxaline beständig; durch Reduction gehen sie in Di-, bezw. Tetrahydrochinoxaline über.

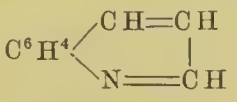
Chinoxalin: C^8H^6N, Chinazin, ist eine weisse, bei 27° schmelzende, bei 229° C. siedende Krystallmasse.

Diphenyl-Chinoxalin: $C^8H^4.N^2(C.C^6H^5)^2$, entsteht beim Erhitzen von Ortho-Diamidobenzol mit Benzil (s. S. 1027). Farblose, bei 127° C. schmelzende Nadeln.

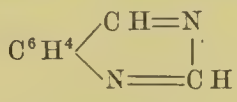
Oxy-Chlor-Diphenyl-Chinoxalin: $C^6H^2\begin{matrix}Cl\\OH\end{matrix}:N^2(C.C^6H^5)^2$, Luteol. Zur Darstellung dieser als Indicator in der Alkalimetrie verwendbaren Verbindung kocht man Aethoxy-Phenylendiamin: $C^6H^3(O.C^2H^5)(NH^2)^2$ — aus Nitro-Phenacetin (s. S. 987) durch Reduction erhältlich — in alkoholischer Lösung mit Benzil und erhitzt dann das hierbei gebildete Aethoxy-Diphenyl-Chinoxalin mit PCl^5 auf 80° C. Hierdurch entsteht Chlor-, Aethoxy-Diphenyl-Chinoxalin, welches schliesslich durch Erhitzen mit starker Salzsäure auf 200° C. in Luteol verwandelt wird.

Das Luteol krystallisirt aus Alkohol in feinen, bei 246° C. schmelzenden, sublimirbaren, gelblichen Nadeln, die unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol sind. Aetzalkalien und Alkalicarbonate färben das Luteol intensiv gelb. Als Indicatorflüssigkeit verwendet man eine Lösung von 1 g Luteol in 300 ccm Alkohol (drei bis fünf Tropfen) — Autenrieth —.

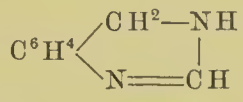
Chinazoline und Dihydrochinazoline leiten sich von den nachstehenden, dem Chinolin verwandten Verbindungen



Chinolin

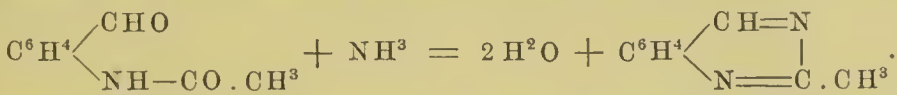


Chinazolin

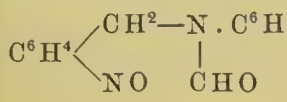


Dihydrochinazolin

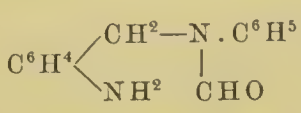
ab. Die Chinazoline sind beständige, ohne Zersetzung destillirende tertiäre Basen, welche durch Reduction (Natrium in alkoholischer Lösung) in Dihydrochinazoline übergehen. Das Chinazolin selbst ist ein gelbes Oel. Das α-Methyl-Chinazolin ist eine gelbe, bei 35° C. schmelzende, bei 238° C. siedende Masse. Dasselbe entsteht beim Erhitzen von Acetyl-Orthoamidobenzaldehyd mit alkoholischem Ammoniak auf 100° C. (Bischler, Lang):



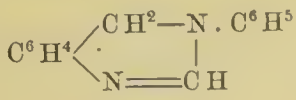
Orexinhydrochlorid: $C^{14}H^{12}N$, $HCl + 2H^2O$, Phenyldihydrochinazolinhydrochlorid, ist als Stomachicum arzneilich empfohlen. Zur Darstellung desselben lässt man zunächst Natrium auf eine Lösung von Formanilid: $C^6H^5.NH.CHO$ (s. S. 956), in Benzol einwirken und führt alsdann das hierbei gebildetete Natriumformanilid: $C^6H^5.NNa.CHO$, durch Einwirkung von Ortho-Nitrobenzylchlorid: $C^6H^4(NO^2)—CH^2Cl$, in Ortho-Nitrobenzylformanilid über. Wird letzteres hierauf mit Zinn und Salzsäure reducirt, so verwandelt es sich intermediär in Ortho-Amidobenzylformanilid, welches jedoch, unter Abspaltung von Wasser, direct in Phenyldihydrochinazolin (Orexin) übergeht:



o-Nitrobenzylformanilid



o-Amidoverbindung

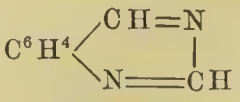


Orexin.

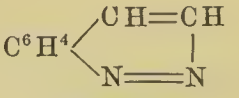
Das bei der Reduction zunächst gebildete Zinndoppelsalz wird durch H^2S zerlegt und die Lösung alsdann zur Krystallisation eingedampft.

Das Orexinhydrochlorid bildet kleine, farblose, bei 80° C. schmelzende Nadeln, die sich in 13 bis 15 Thln. Wasser zu einer sauer reagirenden Flüssigkeit lösen. Bei der Aufbewahrung im Exsiccator verliert das Salz sein Krystallwasser; wasserfrei schmilzt es alsdann bei 221° C. Das Salz zeigt einen bitteren und zugleich scharfen Geschmack (Paal, Busch).

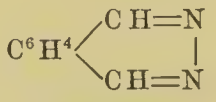
Isomer mit den Abkömmlingen des Chinazolins sind die Derivate des Cinnolins und Phtalazins:



Chinazolin



Cinnolin

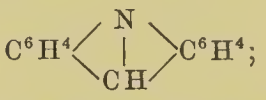


Phtalazin.

Als Ausgangsmaterial für die Darstellung der Cinnoline dient die Diazoverbindung der aus Zimmtsäuredibromid (s. S. 1101) erhältlichen Phenylpropiolsäure: $C^6H^5-C\equiv C-CO.OH$. Das Cinnolin: $C^8H^6N^2$, ist eine starke, giftig wirkende, bei 39° C. schmelzende Base (Busch, Rast).

Das Phtalazin: $C^8H^6N^2$, entsteht beim Erhitzen von Ortho-Phtalsäurealdehyd [1]) mit Hydrazin. Farblose, bei 90,5° C. schmelzende Nadeln von basischem Charakter (Gabriel).

Acridine sind Derivate des Acridins: $C^{13}H^9N$, oder



die Acridine entstehen durch Erhitzen von Diphenylamin: $(C^6H^5)^2NH$, mit Fettsäuren, bei Gegenwart von Chlorzink (Bernthsen), z. B.:

$$(C^6H^5)^2NH + H-CO.OH = (C^6H^4)^2N-CH + 2H^2O.$$

Die Acridine sind schwache Basen, die durch Reduction in Dihydroacridine, die keine basischen Eigenschaften mehr zeigen, übergehen.

Acridin: $C^{13}H^9N$, findet sich im Steinkohlentheer (Graebe, Caro) und kann aus den bei 320 bis 360° C. siedenden Antheilen durch Schwefelsäure extrahirt werden. Farblose, stechend riechende, bei 110° C. schmelzende, sublimirbare Blättchen. Die Lösungen des Acridins zeigen blaue Fluorescenz.

N. Pflanzenbasen oder Alkaloide.

Als Pflanzenbasen oder Alkaloide bezeichnet man eine grosse Anzahl stickstoffhaltiger, meist durch starke physiologische Wirkungen ausgezeichneter, im Pflanzenreich fertig gebildet vorkommender, basischer Verbindungen. Die Mehrzahl der Alkaloide enthält als Elementarbestandtheile, ausser Stickstoff, noch Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff; nur sehr wenige sind sauerstofffrei.

---

[1]) Die drei isomeren Phtalsäurealdehyde: $C^6H^4(CHO)^2$, entstehen aus den Tetrachlorxylolen: $C^6H^4(CHCl^2)^2$, in einer ähnlichen Weise, wie der Benzaldehyd aus Benzalchlorid (s. S. 1025). 1,2 Phtalaldehyd schmilzt bei 52° C., 1,3 Phtalaldehyd bei 89° C., 1,4 Phtalaldehyd bei 114° C.

Vorkommen. Die Pflanzenfamilien, in denen bis jetzt Alkaloide in beträchtlicherer Menge aufgefunden worden sind, gehören mit wenigen Ausnahmen zu den dicotyledonischen Gewächsen. Von den Monocotyledonen hat fast nur die Familie der Colchicaceen, von den Cryptogamen haben nur einige Pilz- und Lycopodiumarten einen etwas grösseren Gehalt an Alkaloiden aufzuweisen. Die Mehrzahl der Pflanzenfamilien scheint frei von Alkaloiden zu sein, bezw. scheint dieselben nur in Spuren zu enthalten. Besonders reich an Alkaloiden sind z. B.: die Familien der Papaveraceen, der Cinchonaceen, der Strychnaceen, der Apocyneen, der Solaneen, der Berberideen etc. In der Regel beträgt jedoch auch hier der Alkaloidgehalt nur wenige Procente der betreffenden Pflanzentheile, während derselbe in vielen anderen Fällen kaum $^1/_{10}$ Proc. und noch weniger erreicht. Den grössten Gehalt an Alkaloiden besitzen die Chinarinden (s. dort). Das Vorkommen der Pflanzenbasen scheint im engen Zusammenhange zu stehen mit dem Charakter und der Organisation der betreffenden Pflanzenfamilien. In den meisten Fällen sind in den verschiedenen Pflanzenfamilien, soweit sie überhaupt Alkaloide in isolirbarer Menge enthalten, verschiedene Pflanzenbasen enthalten; nur selten kommt eine Base in mehreren Pflanzenfamilien gleichzeitig vor (z. B. Berberin). Am reichlichsten finden sie sich in den Wurzeln, den Früchten und Samen der betreffenden Pflanzen, bei baumartigen Gewächsen jedoch auch häufig in der Rinde derselben vor. In den einzelnen Pflanzentheilen sind sie im Allgemeinen nicht frei vorhanden, sondern gebunden an Säuren, in Form von Salzen. Eine Ausnahme hiervon machen die Basen der Angosturarinde, das Hydrastin und einige andere Alkaloide von schwach basischem Charakter. Ob die Alkaloide bei dem Stoffwechsel des pflanzlichen Organismus eine bestimmte Rolle spielen, oder ob sie nur als Ausscheidungsproducte, bezw. Schutzstoffe aufzufassen sind, ist bis jetzt unentschieden [1]).

Darstellung. Die Gewinnungsweise der Alkaloide ist je nach der chemischen und physikalischen Natur derselben eine verschiedene. Die flüchtigen Pflanzenbasen werden gewöhnlich in der Weise dargestellt, dass man die genügend zerkleinerten Vegetabilien nach Zusatz von Aetznatronlösung oder von Kalkmilch mit Wasserdämpfen der Destillation unterwirft und alsdann aus dem wässerigen Destillat die im freien Zustande befindlichen Basen in geeigneter Weise (siehe Coniin) zur Abscheidung bringt. Die nicht flüchtigen oder doch nur sehr schwer flüchtigen Pflanzenbasen werden im Allgemeinen den betreffenden Pflanzentheilen durch Extraction mit angesäuertem Wasser oder Alkohol entzogen. Aus den auf diese Weise gewonnenen Auszügen scheidet man, nach vorhergegangener Concentration, bisweilen auch nach vorheriger Ausfällung der von Alkohol befreiten Auszüge mit Bleiacetat und darauffolgender Entbleiung der Filtrate durch H^2S oder ver-

[1]) Nach Heckel sollen die Alkaloide der Samen von *Strychnos nux vomica*, *Datura Stramonium* und *Physostigma venenosum* bei der Keimung und Entwickelung der jungen Pflanze verbraucht werden. H. Barth konnte dies für *Datura Stramonium* bestätigen, wogegen Clautrian nachwies, dass die Samen von Datura und von Conium auch keimen und sich zu normalen Pflanzen entwickeln, nachdem die nur in der Samenschale enthaltenen Alkaloide entfernt waren.

dünnte Schwefelsäure, die Basen durch Zusatz von ätzenden oder kohlensauren Alkalien, oder durch Aetzkalk oder gebrannte Magnesia ab und reinigt die hierdurch entstehenden Niederschläge, welche die freien Basen in Folge ihrer Schwerlöslichkeit in Wasser enthalten, durch Umkrystallisation aus Alkohol, Aether, Chloroform und ähnlichen Lösungsmitteln. Für die wenigen in Wasser leicht löslichen, nicht flüchtigen Alkaloide kann die Schwerlöslichkeit gewisser Salze oder Doppelsalze derselben — Fällung der Lösungen durch Gerbsäure, Phosphomolybdänsäure, Phosphowolframsäure, Quecksilberjodid-Jodkalium, Wismuthjodid-Jodkalium etc. — mit Erfolg zur Abscheidung benutzt werden. Die Details der einzelnen Darstellungsmethoden werden später erörtert werden.

Eigenschaften. Die sauerstofffreien, nur aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff bestehenden Alkaloide bilden in ihren Hauptvertretern bei gewöhnlicher Temperatur wasserhelle, unzersetzt destillirbare Flüssigkeiten, welche meist einen intensiven, charakteristischen Geruch besitzen (z. B. Coniin, Nicotin). Bei der Berührung mit Luft nehmen sie in Folge einer theilweisen Oxydation allmälig eine gelbe bis braunschwarze Färbung an. Sauerstofffreie, krystallisirbare Alkaloide sind bisher nur zwei, das Wrightin und das Aribin, bekannt. Die sauerstoffhaltigen Pflanzenbasen sind bei gewöhnlicher Temperatur feste, meist gut krystallisirbare, geruchlose Körper. Beim Erhitzen erleiden sie grösstentheils eine Zersetzung; nur wenige davon (z. B. Cytisin, Coffeïn und Theobromin) lassen sich in etwas beträchtlicherer Menge unzersetzt verflüchtigen. In Wasser sind die Alkaloide mit wenigen Ausnahmen (z. B. Colchicin, Cytisin, Physostigmin, Curarin) schwer löslich. Alkohol löst sie ohne Ausnahme, wogegen Aether manche Alkaloide (z. B. Morphin) gar nicht oder doch nur in sehr geringer Menge zu lösen vermag. Chloroform, Amylalkohol, Essigäther und Benzol, weniger Petroleumäther und Schwefelkohlenstoff, lösen sie in reichlicher Menge auf. Die Lösungen der Pflanzenbasen reagiren gegen Lackmuslösung (Phenolphtaleïn wird meist nicht geröthet) stärker oder schwächer alkalisch und besitzen meist einen intensiv bitteren Geschmack. Mit wenigen Ausnahmen (z. B. Berberin, Harmalin, Piperin) sind die Alkaloide ungefärbt. In einzelnen Fällen sind die freien Basen ungefärbt, ihre Salze dagegen intensiv gelb oder roth gefärbt (z. B. Chelerythrin, Sanguinarin). Die Lösung der grossen Mehrzahl der Pflanzenbasen lenkt zum Unterschied von den künstlich dargestellten Basen (Amin-, Pyridin- und Chinolinbasen), welche sämmtlich optisch inactiv sind, die Schwingungsebene des polarisirten Lichtes stärker oder schwächer, bald nach rechts, bald nach links, ab.

Mit Säuren verbinden sich die Alkaloide, ähnlich wie das Ammoniak und die Aminbasen, ohne Abspaltung von Wasser, direct zu Salzen, z. B.:

$$\underset{\text{Strychnin}}{C^{21}H^{22}N^2O^2} + HCl = \underset{\text{Salzsaures Strychnin.}}{C^{21}H^{22}N^2O^2, HCl}$$

Die basischen Eigenschaften der Alkaloide sind schwächer als die der ätzenden und kohlensauren Alkalien, des Ammoniaks, der ätzenden alkalischen Erden und des Magnesiumhydroxyds, dagegen häufig stärker

als die der Hydroxyde der Schwermetalle. Erstere Verbindungen vermögen daher die Alkaloidsalze unter Abscheidung der freien Basen zu zerlegen, während letztere in ihren Salzlösungen durch Alkaloidlösung meist als Hydroxyde abgeschieden werden, z. B.:

$$\underset{\text{Salzsaures Coniin}}{C^8H^{17}N, HCl} + KOH = KCl + H^2O + \underset{\text{Coniin}}{C^8H^{17}N}$$

$$\underset{\text{Coniin}}{6\,C^8H^{17}N} + Fe^2Cl^6 + 6\,H^2O = Fe^2(OH)^6 + \underset{\text{Salzsaures Coniin.}}{6\,C^8H^{17}N, HCl}$$

Die Salze der Alkaloide sind zum Unterschied von den freien Basen meist in Wasser leicht löslich, in Benzol, Aether, Chloroform und Amylalkohol dagegen unlöslich. Alkohol vermag die Mehrzahl der Alkaloidsalze zu lösen. Mit Platin- und Goldchlorid vereinigen sich die salzsauren Salze der Alkaloide zu schwer löslichen, meist gut krystallisirenden Doppelverbindungen, welche in ihrer Zusammensetzung den entsprechenden Verbindungen des Ammoniaks und der Aminbasen gleichen, z. B.:

$(NH^4Cl)^2 + PtCl^4$	$[NH^2(CH^3), HCl]^2 + PtCl^4$	$[C^8H^{17}N, HCl]^2 + PtCl^4$
Ammoniumplatinchlorid	Methylaminplatinchlorid	Coniinplatinchlorid.

Auch mit den Chloriden und Jodiden des Quecksilbers, Wismuths, Zinks und Cadmiums vereinigen sich die Alkaloide zu schwer löslichen, mehr oder minder charakteristischen Doppelsalzen. Aehnliches gilt von der Gerbsäure, der Phosphomolybdänsäure, der Phosphowolframsäure und der Pikrinsäure, welche beinahe alle Alkaloide, und zwar noch in den verdünntesten Lösungen, in Gestalt von Salzen, die in Wasser und verdünnten Säuren nahezu unlöslich sind, abscheiden. Die Lösungen obiger Agentien werden daher mit Vortheil zur Erkennung und zum qualitativen Nachweis der Pflanzenbasen überhaupt verwendet — allgemeine Alkaloidreagentien — (vergl. S. 1368).

Concentrirte Schwefelsäure färbt verschiedene Alkaloide in intensiver und charakteristischer Weise. Aehnliche Farbenerscheinungen werden auch durch Schwefelsäure hervorgerufen, welche zuvor mit einer geringen Menge Salpetersäure, Ammoniummolybdat oder Ammoniumvanadat versetzt war. Ueber die chemische Ursache dieser oft sehr schönen und für die einzelnen Pflanzenbasen charakteristischen Färbungen ist bis jetzt nur sehr wenig bekannt. Das Gleiche gilt von den Farbenerscheinungen, welche kalte concentrirte Salpetersäure bei einigen Alkaloiden hervorruft. Nur in verhältnissmässig seltenen Fällen ist es bisher gelungen, durch Einwirkung von Salpetersäure auf Alkaloide Nitroproducte (z. B. vom Strychnin, Brucin, Codeïn, Harmalin) oder gut charakterisirte Oxydationsproducte (z. B. vom Chinin, Cinchonin, Berberin) zu erhalten. Meist entstehen nur dunkel gefärbte, harzartige, schwer zu trennende und zu kennzeichnende Producte. Concentrirte Salzsäure bewirkt in der Wärme bisweilen eine Abspaltung von Wasser (z. B. bei Morphin und Codeïn), bisweilen zerlegt sie auch die Pflanzenbasen in einfachere, kohlenstoffärmere Basen und in stickstofffreie Ver-

bindungen (Säuren) (z. B. Atropin, Hyoscyamin, Cocaïn). Aehnliche Spaltungen werden bei einigen Alkaloiden durch Kochen derselben mit verdünnter Aetzkalilösung oder mit ätzenden alkalischen Erden herbeigeführt (z. B. Veratrin, Piperin, Cocaïn, Atropin). Bei der trockenen Destillation mit Kalihydrat werden die Alkaloide in tief greifender Weise zersetzt. Der in denselben enthaltene Stickstoff entweicht hierbei in Gestalt von Ammoniak, Methylamin und bisweilen auch von Trimethylamin; gleichzeitig treten auch Pyridin- und Chinolinbasen unter den Zersetzungsproducten auf. Bei der Oxydation mittelst Kaliumpermanganat oder mittelst Chromsäure werden aus mehreren Alkaloiden Pyridincarbonsäuren (s. dort) erhalten. Chlor erzeugt neben harzartigen Zersetzungsproducten bisweilen auch gut charakterisirte Substitutionsproducte. Glatter verläuft die Bildung von Substitutionsproducten bei der Einwirkung von Brom. Jod vereinigt sich mit der Mehrzahl der Alkaloide oder deren Jodiden zu schwer löslichen, braunschwarz gefärbten, meist gut krystallisirenden Additionsproducten, den sogenannten Perjodiden. Aehnlich verhält sich bisweilen auch das Brom: Bildung von Perbromiden —. Chlorjodlösung scheidet aus Alkaloidsalzlösungen gelb gefärbte Chlorjodadditionsproducte ab, die durch Ammoniak eine schwarze Färbung annehmen. Gegen Alkyljodide verhalten sich die Alkaloide ebenso wie die Aminbasen (vergl. S. 705 u. f.), indem sie in der überwiegenden Mehrzahl, entsprechend den tertiären Basen, mit Alkyljodiden zunächst Additionsproducte liefern (Coniin, Conhydrin, Carpaïn, Cytisin, Laurotetanin, Ephedrin und Guvacin, welche den Charakter von secundären Basen tragen, ausgenommen), die ihrerseits dann durch feuchtes Silberoxyd in Ammoniumbasen übergeführt werden, z. B.:

$$\underset{\text{Morphin}}{C^{17}H^{19}NO^3} + CH^3J = \underset{\text{Morphinmethyljodid}}{C^{17}H^{19}NO^3.CH^3J}$$

$$\underset{\text{Morphinmethyljodid}}{2\,C^{17}H^{19}NO^3.CH^3J} + Ag^2O + H^2O = \underset{\text{Morphinmethylhydroxyd.}}{2\,C^{17}H^{19}NO^3.CH^3.OH} + 2\,AgJ$$

Die Alkaloidammoniumbasen zeigen beim Erhitzen ein etwas abweichendes Verhalten von den Alkylammoniumbasen. Während letztere durch trockene Destillation unter Abspaltung des Alkylhydroxyds in tertiäre Basen zurückverwandelt werden, gehen erstere häufig unter Wasserabspaltung in alkylirte, den Charakter tertiärer Basen tragende Alkaloide über, z. B.:

$$\underset{\text{Tetramethylammoniumhydroxyd}}{(CH^3)^4N.OH} = CH^3.OH + \underset{\text{Trimethylamin}}{(CH^3)^3N}$$

$$\underset{\text{Tetraäthylammoniumhydroxyd}}{(C^2H^5)^4N.OH} = C^2H^4 + H^2O + \underset{\text{Triäthylamin}}{(C^2H^5)^3N}$$

$$\underset{\text{Methylconiinmethylhydroxyd}}{C^8H^{16}(CH^3)N.CH^3.OH} = H^2O + \underset{\text{Dimethylconiin.}}{C^8H^{15}(CH^3)^2N}$$

Wird das in obiger Weise alkylirte Alkaloid durch Jodalkyl und darauf folgende Einwirkung von feuchtem Silberoxyd von Neuem in eine Ammoniumbase verwandelt und diese dann abermals der trockenen

Destillation unterworfen, so resultirt meist eine stickstofffreie Verbindung, Wasser und eine Aminbase, z. B.:

$$\underset{\text{Dimethylconiin-methylammoniumhydroxyd}}{C^8H^{15}(CH^3)^2N.CH^3.OH} = N(CH^3)^3 + H^2O + \underset{\text{Conylen.}}{C^8H^{14}}$$

Auf diese Weise — Hofmann'sche Reaction — ist z. B. Methylpiperidin: $C^5H^{10}(CH^3)N$, in Piperylen: C^5H^8, Morphin: $C^{17}H^{19}NO^3$, in ein Phenanthrenderivat: $C^{15}H^{10}O^2$, Hydrastin: $C^{21}H^{21}NO^6$, in Hydrastonsäure: $C^{20}H^{18}O^7$, übergeführt worden, und dürfte diese Reaction auch bei anderen Alkaloiden zu stickstofffreien, einfacher constituirten Verbindungen führen, welche ihrerseits geeignet sind, über die chemische Natur der betreffenden Alkaloide selbst Aufschluss zu geben.

Schwefelwasserstoff führt einige Alkaloide in leicht zersetzbare Polysulfhydrate (z. B. Strychnin, Brucin, Berberin) über.

Constitution. Unsere Kenntnisse der Constitution der Alkaloide sind bis jetzt nur noch sehr lückenhafter Natur, da von der Mehrzahl der Pflanzenbasen nur wenig mehr als die Elementarzusammensetzung, und auch diese keineswegs immer mit Sicherheit bekannt ist. Aus ihrem gesammten chemischen Verhalten geht jedoch mit hoher Wahrscheinlichkeit hervor, dass ein Theil derselben den Aminbasen zur Seite zu stellen ist, ein anderer Theil davon zu den Pyridin- und Chinolinbasen in naher Beziehung steht. Die letztere Art von Alkaloiden, welche sich als Derivate des Pyridins oder Chinolins, bezüglich Isochinolins, namentlich durch ihr Verhalten gegen Oxydationsmittel kennzeichnen, scheint, wenigstens soweit unsere heutigen Kenntnisse reichen, die Mehrzahl der Pflanzenbasen zu bilden. Es würde jedoch vorläufig verfehlt sein, alle Alkaloide schlechtweg als Pyridin- und Chinolinderivate zu definiren, da schon jetzt Pflanzenbasen bekannt sind, die weder einen Pyridin-, noch einen Chinolinkern enthalten, z. B. das Morphin und andere Papaveraceenbasen. Aus dem Verhalten gegen Alkyljodide geht, wie schon erwähnt, hervor, dass fast sämmtliche wichtigere Pflanzenbasen den Charakter tertiärer Basen (vergl. S. 705) tragen. Nur Coniin, Conhydrin, Carpaïn, Ephedrin, Guvacin, Laurotetanin und Cytisin sind bis jetzt als secundäre Monamine erkannt worden. Die Synthese der Alkaloide ist trotz zahlreicher in dieser Richtung angestellter Versuche bisher nur in bescheidenem Umfang gelungen. Da jedoch bereits die vollständige Synthese des Coniins und des Piperins, sowie die Rückbildung des Atropins und Cocaïns aus den Zersetzungsproducten derselben realisirt ist, so ist hierdurch die Ausführbarkeit von Alkaloidsynthesen bewiesen und dürfte daher die künstliche Darstellung der übrigen Alkaloide nur eine Frage der Zeit sein.

Anwendung. Die Alkaloide finden theilweise wegen ihrer starken physiologischen Wirkung, besonders in Gestalt ihrer Salze, ausgedehnte arzneiliche Anwendung. Auch die Wirksamkeit zahlreicher, als Arzneimittel angewendeter Pflanzentheile und Pflanzenextracte ist auf einen Alkaloidgehalt derselben zurückzuführen.

Nachweis der Alkaloide in toxicologischen Fällen.

Die Auffindung und Charakterisirung der Alkaloide bei gerichtlich-chemischen Untersuchungen gehört zu den schwierigsten Aufgaben der analytischen Chemie. Obschon die Mehrzahl der Alkaloide sich im reinen Zustande durch höchst empfindliche und charakteristische Reactionen auszeichnet, so ist ihr Nachweis und ihre Erkennung im nicht ganz reinen Zustande doch häufig sehr schwierig, da oft sehr geringe Beimengungen fremder Stoffe die Einzelreactionen verwischen und in Folge dessen dieselben leicht trügerisch machen. Bei dem Nachweis der Alkaloide in toxicologischen Fällen ist daher die Isolirung des fraglichen Giftes in Substanz, und zwar in möglichster Reinheit, für den Gerichtschemiker ein unerlässliches Erforderniss. Eine derartige Abscheidung der Alkaloide aus Speisen und Contentis oder anderen vegetabilischen und animalischen Untersuchungsobjecten ist eine überaus schwierige Aufgabe, da es sich hierbei gewöhnlich nur um Isolirung höchst geringer Mengen von Giften handelt. Dieselbe wird noch erschwert durch den häufigen Mangel scharfer und leicht ausführbarer Trennungsmethoden, sowie durch die verhältnissmässig geringe Beständigkeit, welche ein Theil der Pflanzenbasen bei der Behandlung mit chemischen Agentien zeigt. Die bei der Auffindung der Alkaloide zu überwindenden Schwierigkeiten werden noch bedenklich durch den Umstand erhöht, dass bei der Fäulniss der Leichentheile, vermuthlich durch Zersetzung der Eiweisskörper, Stoffe gebildet werden — die Ptomaïne oder Leichenalkaloide —, welche in ihrem chemischen, ja sogar auch zum Theil in dem physiologischen Verhalten eine grosse Aehnlichkeit mit einigen Alkaloiden zeigen und so leicht zu Täuschungen nicht nur Veranlassung geben können, sondern bereits mehrfach Veranlassung gegeben haben. In Berücksichtigung der zahlreichen Schwierigkeiten, mit denen die Ausmittelung der Alkaloide verknüpft ist, sollte dieselbe in toxicologischen Fällen nur von solchen Apothekern oder Chemikern übernommen werden, welche durch reichliche Uebung sich in den Besitz der nöthigen Erfahrungen auf diesem schwierigen Gebiet der analytischen Chemie gesetzt haben. Die Lösung dieser schwierigen Aufgabe wird allerdings bisweilen durch den Umstand erleichtert, dass bei Alkaloidvergiftungen durch die Art des Todes oder durch die Reste des betreffenden Giftes Anhaltspunkte oder wenigstens Fingerzeige für die Natur der giftigen Substanz geliefert werden. In den meisten Fällen wird es sich daher um die Auffindung eines bestimmten Alkaloids und nicht um eine Prüfung auf alle wichtigeren Pflanzenbasen handeln.

Ist zwischen der Vergiftung und dem eingetretenen Tode nicht allzuviel Zeit verstrichen, so sind in erster Linie der Magen und sein Inhalt als Untersuchungsobjecte ins Auge zu fassen. Liegt ein etwas längerer Zwischenraum zwischen Intoxication und Tod, so ist bei vielen Alkaloiden auch der Darm, das Blut, bisweilen auch die Leber, die Niere, die Milz und der Harn zur Untersuchung mit zu verwenden. Ist das Untersuchungsobject bereits in starke Fäulniss übergegangen, so kann die Mehrzahl der Alkaloide, ihrer leichten Zersetzbarkeit wegen, kaum noch nachgewiesen werden. Einige Pflanzenbasen, wie z. B. das Strychnin, zeichnen sich allerdings durch grosse Beständigkeit aus.

Das gewöhnlich zur Ausmittelung von Alkaloiden zur Anwendung kommende Verfahren beruht darauf, dass die Salze der Pflanzenbasen, namentlich bei Gegenwart von freier Säure, in Wasser leicht löslich sind und diesen Lösungen, mit sehr wenigen Ausnahmen, durch Schütteln mit

Aether, Chloroform, Amylalkohol, Benzol etc. nicht entzogen werden, während durch letztere Lösungsmittel Fette, Farbstoffe und andere die Alkaloidsalzlösungen verunreinigende Körper aufgenommen werden. Setzt man aber die Alkaloide durch Zusatz von Natronhydrat oder Natriumcarbonat aus ihren Salzen in Freiheit und schüttelt die betreffenden Flüssigkeiten alsdann von Neuem mit jenen Lösungsmitteln, so werden sie von letzteren aufgenommen und bleiben beim Verdunsten dieser Auszüge in grösserer oder geringerer Reinheit zurück. Sollte die aufzusuchende Pflanzenbase hierbei noch nicht in genügender Reinheit zurückbleiben, so lässt sich dieselbe dadurch weiter reinigen, dass man den Verdunstungsrückstand in säurehaltigem Wasser löst, dieser Lösung nach der Filtration durch Ausschütteln mit Aether etc. die Verunreinigungen entzieht und alsdann aus derselben, nachdem sie alkalisch gemacht ist, durch erneutes Ausschütteln mit Aether etc. das Alkaloid extrahirt. Auf den angegebenen Principien basiren die Ausmittelungsverfahren von Stas, von Erdmann und v. Uslar, von Dragendorff, von Otto etc.

Das von J. und R. Otto modificirte und verbesserte Verfahren von Stas, welches bei sorgfältiger Handhabung stets befriedigende Resultate liefert, wird in folgender Weise angewendet: Das sorgfältig zerkleinerte Untersuchungsobject wird mit der doppelten Menge starken Alkohols übergossen und nach dem Zusatz von Weinsäure bis zur entschieden sauren Reaction einige Zeit bei mässiger Wärme digerirt; bei Gegenwart von Physostigmin ist die Digestion bei gewöhnlicher Temperatur und bei Abschluss von Licht vorzunehmen. Nach dem Erkalten wird der Auszug filtrirt, der Rückstand mit Alkohol nachgewaschen und von Neuem in gleicher Weise mit weinsäurehaltigem Alkohol extrahirt. Die vereinigten, filtrirten Auszüge werden hierauf bei mässiger Wärme auf ein kleines Volum verdunstet, der Rückstand durch ein mit Wasser angefeuchtetes Filter filtrirt und alsdann zur Extractconsistenz (anfänglich im nicht siedenden Wasserbade, schliesslich über Schwefelsäure) eingedampft. Den hierbei verbleibenden Rückstand vermischt man allmälig mit so viel absolutem Alkohol, dass durch weiteren Zusatz keine neue Abscheidung mehr erfolgt, filtrirt hierauf von Neuem, verdunstet das Filtrat und nimmt den Verdunstungsrückstand mit wenig Wasser auf. Die eventuell abermals filtrirte Lösung (*L*) wird hierauf mit dem gleichen Volum alkoholfreien Aethers einige Zeit tüchtig geschüttelt, der Aether nach vollzogener Klärung von der wässerigen Flüssigkeit getrennt und letztere sodann von Neuem mit Aether ausgeschüttelt. Letztere Operation ist so oft zu wiederholen, als der Aether noch gefärbt erscheint, bezüglich von demselben noch etwas gelöst wird. Der nach dem Verdunsten des Aethers verbleibende Rückstand wird hierauf zur Entfernung der mitgelösten Weinsäure mit verdünnter Natronlauge annähernd neutralisirt (er reagire noch sauer), von Neuem mit Aether ausgeschüttelt und die Auszüge auf Uhrgläsern oder in kleinen Glasschalen verdunstet. Die ersten, meist stärker gefärbten Auszüge, welche ein unreineres Product liefern als die letzten, weniger gefärbten, lässt man zweckmässig für sich verdunsten.

I. Von den Alkaloiden wird aus saurer Lösung von Aether nur Colchicin und etwas Coffeïn aufgenommen; von giftigen Bitterstoffen werden gelöst Digitalin, Cantharidin und Pikrotoxin.

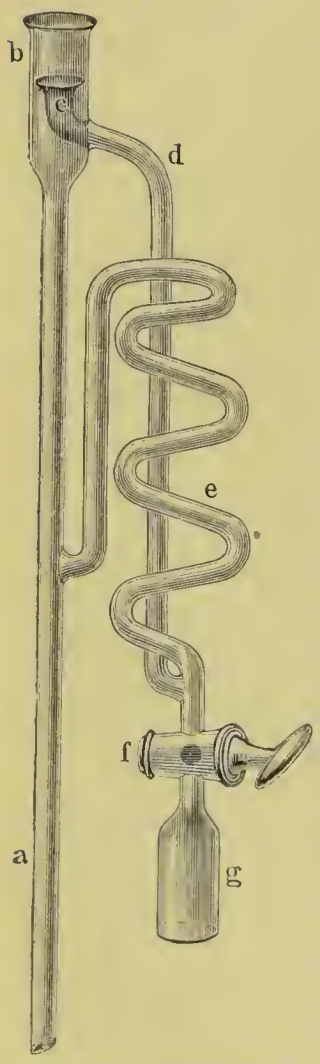
Die durch Ausschütteln mit Aether von Colchicin etc. befreite saure Alkaloidsalzlösung wird zur weiteren Untersuchung zunächst durch Erwärmen vollständig von Aether befreit, alsdann mit Natronlauge deutlich alkalisch gemacht (*L'*), um die Basen frei zu machen und eventuell vorhandenes Morphin durch den Ueberschuss der Lauge zu lösen, und hierauf von Neuem mit Aether ausgeschüttelt. Bleibt beim Verdunsten einer Probe des wieder

abgeschiedenen Aethers auf einem Uhrglase ein Alkaloid als Rückstand (über dessen Erkennung s. unten), so ist das Ausschütteln mit Aether so oft zu wiederholen, als davon noch etwas aufgenommen wird. Die grosse Mehrzahl der wichtigeren Alkaloide werden mit Ausnahme von Morphin, Narceïn, Cytisin und Curarin unter obigen Bedingungen von dem Aether aufgenommen und bleiben beim Verdunsten desselben in grösserer oder geringerer Reinheit zurück. Zur eventuellen Reinigung behandle man den Rückstand, wie S. 1365 erörtert ist.

II. Aus alkalischer Flüssigkeit werden von dem Aether aufgenommen z. B. Coniin, Nicotin, Veratrin, Narcotin, Brucin, Strychnin, Solanidin, Chinin, Atropin, Hyoscyamin, Aconitin, Physostigmin, Codeïn, Thebaïn, Papaverin, Emetin, Delphinin, Pilocarpin, Cocaïn, sowie auch Colchicin, Coffeïn und von den Bitterstoffen Digitalin.

Zur Abscheidung von Morphin, Narceïn und Cytisin wird die alkalische Alkaloidlösung durch Erwärmen von Aether befreit, sodann zur Ausscheidung des Morphins mit etwas concentrirter Chlorammoniumlösung versetzt (L'') und hierauf wiederholt mit reinem Amylalkohol (Siedep. 130 bis 131° C.), der auf 50 bis 60° C. erwärmt ist, oder mit Chloroform ausgeschüttelt.

Fig. 102.



III. Bei der Verdunstung des Amylalkohols, bezüglich des Chloroforms, im Wasserbade verbleiben eventuell Morphin, Narceïn und Cytisin als Rückstand und können in der üblichen Weise (s. S. 1365) weiter gereinigt werden. Bei Anwendung von Amylalkohol ist es zweckmässiger, demselben das gelöste Alkaloid durch Schütteln mit etwas Salzsäure enthaltendem Wasser zu entziehen und diesen Auszug dann bei mässiger Wärme zu verdunsten.

IV. In der mit Amylalkohol, bezw. aus Chloroform ausgeschüttelten Flüssigkeit können noch Curarin, Solanin, Apomorphin (s. auch dort), Berberin[1]) und etwas Narceïn, sowie von nicht giftigen Basen Cinchonin enthalten sein. Zu deren Abscheidung verdunstet man die betreffende Flüssigkeit nach Zusatz von etwas reinem Sand bei mässiger Wärme zur Trockne, extrahirt den zerriebenen Rückstand mit absolutem Alkohol, leitet in die Lösung zur Abscheidung des freien Alkalis Kohlensäureanhydrid und verdunstet sie nach der Filtration im Wasserbade. Durch Lösen des Verdunstungsrückstandes in heissem Wasser, Filtriren der Lösung, Wiedereindampfen derselben und abermaliges Lösen in starkem Alkohol kann das Curarin etc. weiter gereinigt werden.

Handelt es sich nur um die Abscheidung eines bestimmten Alkaloids, so kann naturgemäss der im Vorstehenden beschriebene Gang entsprechend modificirt werden.

Zur Extraction der Lösungen L, L' und L'' mit Aether, bezw. mit Chloroform eignet sich sehr gut der von J. Gadamer construirte Universal-Perforator (Fig. 102).

[1]) Berberin geht zum Theil auch schon aus alkalischer Lösung, und zwar mit gelber Farbe, in Aether und noch mehr in Chloroform über. Die Zersetzungsproducte des Apomorphins würden den Aether rothviolett färben.

Bei der obigen Stellung des Apparates mit geschlossenem Hahn *f* ist derselbe für die Extraction mit Aether bereit.

Das schräg abgeschnittene Rohr *a* wird mit einem Siedekolben in Verbindung gebracht, durch den Trichter *c* in das System *d*, *e* die zu extrahirende Flüssigkeit (ungefähr 30 bis 40 ccm) hineingefüllt und, nach Zugabe von genügend Aether, das erweiterte Rohr *b* mit einem Soxhlet'schen Kugelkühler verschlossen. Der siedende Aether condensirt sich in dem Kühler und fliesst in das Trichterrohr *c*. Sobald der hydrostatische Druck den der zu extrahirenden Flüssigkeit übertrifft, durchdringt der Aether die letztere, sammelt sich über derselben an und fliesst durch die Röhre *a* in das Siedegefäss zurück.

Um den todten Raum oberhalb des Hahnes *f* zu beseitigen, empfiehlt es sich, denselben mit reinem Quecksilber auszufüllen. Alsdann wird die vollständige Erschöpfung in sehr kurzer Zeit herbeigeführt, und selbst solche Körper, die sich nur äusserst schwierig und sehr unvollkommen ausschütteln lassen, können mit diesem Apparat nahezu quantitativ aus wässerigen Lösungen entfernt werden, so z. B. Essigsäure, Milchsäure und Pikrinsäure. Letztere natürlich nur nach dem Ansäuern mit einer Mineralsäure.

Soll ein Lösungsmittel von einem specifischen Gewicht, welches höher als 1,0 ist, angewendet werden, z. B. Chloroform, so wird der Apparat umgedreht. Der Hahn *f* wird geöffnet, das schräg abgeschnittene Ende des Rohres *a* mit einem Stopfen verschlossen und der Apparat ist für die Extraction fertig.

Jetzt wird das erweiterte Rohr *b* mit dem Siedekolben, das erweiterte Rohr *g* mit dem Soxhlet'schen Kugelkühler in Verbindung gebracht, nachdem man natürlich den Apparat zuvor beschickt hat. Zu letzterem Zweck wird zunächst durch *g* Chloroform (oder ein anderes Lösungsmittel), bis es in den Siedekolben abfliesst, alsdann die zu extrahirende Flüssigkeit, am geeignetsten mit einem langhalsigen, feinen Trichter, in den Apparat gebracht.

Beim Sieden des Chloroforms (auf der Asbestpappe) müssen dessen Dämpfe, da das Rohr *a* verschlossen und mit Luft angefüllt ist, durch den Trichter *c* nach *g* in den Kühler wandern, von dem aus das Chloroform tropfenweise durch die weite Bohrung des Hahnes auf die Flüssigkeit fällt und langsam in derselben niedersinkt. Für eine schnelle Extraction sorgen, wie beim Aether, die häufige und innige Berührung.

Besitzen die zu extrahirenden Lösungen stark emulgirende Eigenschaften, so wird leicht ein wenig derselben mit übergerissen. Zur endgültigen Trennung braucht alsdann der Inhalt des Siedekolbens nur mit Wasser aufgenommen und nochmals im Apparat extrahirt zu werden.

Abgesehen von forensischen Fällen leistet der Apparat auch in der Nahrungsmittelchemie gute Dienste, z. B. zum Nachweis von Saccharin (siehe S. 1052) oder Salicylsäure (s. S. 1068) in Bier und Wein.

Der Apparat wird von der Firma Paul Altmann, Berlin NW., Luisenstrasse 52, in solider Ausführung geliefert.

Das Ausschütteln mit Aether kann in vielen Fällen nach Hilger dadurch umgangen werden, dass man die genügend concentrirten, die Alkaloide enthaltenden Auszüge mit gebranntem Gyps versetzt und die erhärtete und darauf zerriebene Masse im Soxhlet'schen Apparat (sauer oder nach vorhergegangenem Durchfeuchten und Eintrocknen mit concentrirter Natriumcarbonatlösung) drei bis sechs Stunden lang mit Aether extrahirt.

Um zu entscheiden, ob der Verdunstungsrückstand, welcher nach dem Verdampfen der in der einen oder anderen Weise erzielten Aether-, Amylalkohol-, Chloroform- oder Alkohollösung verblieben ist, wirklich ein Alkaloid

enthält, prüft man eine sehr geringe Menge davon mittelst der allgemeinen Alkaloidreagentien. Zu diesem Zweck löst man eine sehr kleine Menge des unreinen Verdunstungsrückstandes auf einem Uhrglase in ein bis zwei Tropfen salzsäurehaltigen Wassers, vertheilt hierauf die Lösung mittelst eines dünnen Glasstabes auf einer Anzahl kleiner Uhrgläser, welche auf einem Bogen schwarzen Glanzpapieres placirt sind, und lässt zu den Einzelproben mittelst eines Glasstabes je ein Tröpfchen der Alkaloidreagentien derartig zufliessen, dass die Tropfen in einander fliessen. Bei Anwesenheit eines Alkaloids wird sich alsdann bei Anwendung der empfindlichen allgemeinen Alkaloidreagentien ohne Ausnahme eine deutliche, durch einen weissen oder gefärbten Niederschlag verursachte Zone bemerkbar machen. Tritt mit keinem der im Nachstehenden namhaft gemachten allgemeinen Alkaloidreagentien eine derartige Reaction ein, so sind Pflanzenbasen in dem Untersuchungsobject nicht vorhanden.

Die empfindlichsten der allgemeinen Alkaloidreagentien sind: Phosphomolybdänsäurelösung — Sonnenschein — (s. I. anorg. Theil, S. 915); Phosphowolframsäurelösung — Scheibler — (s. I. anorg. Theil, S. 918); Jod-Jodkaliumlösung — Wagner — (aus 5 Thln. Jod, 10 Thln. Jodkalium und 100 Thln. Wasser bereitet); Gerbsäurelösung (aus 1 Thl. Gallusgerbsäure, 8 Thln. Wasser und 1 Thl. Alkohol frisch bereitet); Wismuthjodid-Jodkaliumlösung — Dragendorff — [1]); Quecksilberjodid-Jodkaliumlösung — Mayer — (s. I. anorg. Theil, S. 996); und Kalium-Cadmiumjodidlösung — Marmé — (s. I. anorg. Theil, S. 750). Weniger empfindlich als die vorstehenden Reagentien sind: wässerige Pikrinsäurelösung (1 : 100); Platinchloridlösung (1 : 20); Goldchloridlösung (1 : 20); Quecksilberchloridlösung (1 : 20) und andere.

Ist durch das Verhalten des Verdunstungsrückstandes gegen die allgemeinen Alkaloidreagentien die Anwesenheit einer Pflanzenbase in demselben nachgewiesen, so unterwirft man ihn behufs weiterer Prüfung zunächst in der oben (S. 1365) angedeuteten Weise einer Reinigung und sucht dann, falls nicht die Art des Todes oder andere Anhaltspunkte auf ein bestimmtes Alkaloid hinweisen, in dem Verhalten, welches je eine sehr geringe Menge der fraglichen, zuvor sorgfältig gereinigten Pflanzenbase gegen reine Schwefelsäure vom specif. Gewicht 1,840, gegen reine Salpetersäure vom specif. Gewicht 1,40, gegen das Erdmann'sche Reagens (ein Gemisch aus zehn Tropfen sehr verdünnter Salpetersäure [zehn Tropfen Salpetersäure von 30 Proc. HNO^3 auf 100 ccm Wasser] auf 20 g reiner concentrirter Schwefelsäure), gegen das Froehde'sche Reagens (concentrirte reine Schwefelsäure, die in jedem Cubikcentimeter 0,01 g molybdänsaures Natrium oder Ammonium enthält [2]) und gegen Vanadinschwefelsäure — Mandelin — (1 Thl. vanadinsaures Ammonium in 200 Thln. reiner Schwefelsäure vom specif.

---

[1]) Darstellung des Wismuthjodid-Jodkaliums (K. Kraut). Man löst einerseits 80 g Basisch-Wismuthnitrat in 200 ccm reiner Salpetersäure von 1,18 specif. Gewicht, andererseits 272 g Jodkalium in wenig Wasser, und giesst die Wismuthlösung langsam und unter Umschütteln in die Jodkaliumlösung, wobei sich der anfangs entstehende braune Niederschlag zur gelbrothen Flüssigkeit löst. Aus dieser lässt man durch starkes Abkühlen den gebildeten Salpeter möglichst auskrystallisiren, beseitigt die Krystalle und füllt die Flüssigkeit zu einem Liter auf. Die Wismuthjodid-Jodkaliumlösung ist im Dunkeln aufzubewahren, da sie am Licht allmälig Wismuthjodid ausscheidet. Die derartig bereitete Lösung enthält 0,054 bis 0,057 g Wismuth in 1 ccm.

[2]) Das Froehde'sche Reagens ist vor jedem Gebrauch durch gelindes Erwärmen frisch zu bereiten!

Gewicht 1,840, frisch bereitet), zeigt, weiteren Aufschluss über die Natur desselben zu gewinnen. Zu diesem Zweck verreibt man mittelst eines dünnen Glasstabes je eine sehr geringe Menge des Alkaloids auf je einem Uhrglase mit einem Tropfen der betreffenden Reagentien und beobachtet gegen einen weissen Untergrund die Farbenerscheinungen, welche sofort oder nach kürzerer oder längerer Zeit eintreten. Ist auf letztere Weise das Vorhandensein eines bestimmten Alkaloids wahrscheinlich gemacht worden, so ist die Anwesenheit desselben durch sein Verhalten gegen Specialreagentien, sowie wenn irgend möglich auch durch seine physiologische Wirkung noch weiter zu beweisen.

Von dem Verhalten, welches die Alkaloide gegen Specialreagentien zeigen, wird bei der Einzelbesprechung derselben die Rede sein. In umstehender Uebersicht sind die Reactionen zusammengestellt, welche die wichtigsten Alkaloide beim Betupfen mit reiner concentrirter Schwefelsäure, reiner concentrirter Salpetersäure, Erdmann's Reagens, Froehde's Reagens und Vanadinschwefelsäure liefern.

Quantitative Bestimmung der Alkaloide. Die quantitative Bestimmung der bei toxicologischen Analysen abgeschiedenen Alkaloide kann nur in seltenen Fällen mit annähernder Genauigkeit zur Ausführung gelangen. Soll die Menge des vorhandenen Alkaloids ermittelt werden, so kann dies entweder dadurch bewerkstelligt werden, dass man die aus einer gewogenen Durchschnittsprobe des Untersuchungsobjectes schliesslich erhaltene, möglichst reine Alkaloidlösung unter Anwendung von Vorsichtsmaassregeln, welche die Natur der zu bestimmenden Pflanzenbase erfordert, in einem gewogenen Schälchen verdunsten lässt und alsdann nach dem Trocknen die Gewichtszunahme des letzteren bestimmt, oder besser das restirende Alkaloid auf maassanalytischem Wege, unter Anwendung von Jodeosin als Indicator, ermittelt (vergl. *Extractum Strychni*). Bisweilen hat man sich für diese Zwecke auch der von Mayer angegebenen, jedoch nicht sehr zuverlässigen und daher kaum empfehlenswerthen maassanalytischen Bestimmungsmethode bedient. Letztere basirt auf der Schwer- oder Unlöslichkeit der Quecksilberjodiddoppelsalze der meisten Alkaloide in reinem oder schwach angesäuertem Wasser. Löst man 13,546 g Quecksilberchlorid und 49,8 g Jodkalium in wenig Wasser auf und verdünnt alsdann diese Lösung auf 1000 ccm, so entspricht nach Mayer je 1 ccm dieser Normallösung 0,0167 g Strychnin; 0,0233 g Brucin; 0,0108 g Chinin; 0,0102 g Cinchonin; 0,0120 g Chinidin; 0,0145 g Atropin; 0,0268 g Aconitin; 0,0296 g Veratrin; 0,0200 g Morphin; 0,0213 g Narcotin; 0,00405 g Nicotin; 0,00416 g Coniin; 0,01375 g Physostigmin. Bei der Titration von Veratrin ist für jedes Cubikcentimeter obiger Quecksilberjodid-Jodkaliumlösung, welches zur Abscheidung des Alkaloids erforderlich war, noch als Correctur 0,000068 g zu der direct ermittelten Menge Veratrin hinzuzuzählen. Ebenso ist bei der Bestimmung des Physostigmins für jedes Cubikcentimeter verbrauchter Quecksilberjodid-Jodkaliumlösung 0,000105 g Physostigmin als Correctur hinzuzufügen.

Die Titration der Alkaloide geschieht mittelst obiger Normallösung am geeignetsten in sehr schwach mit Schwefelsäure angesäuerter Lösung, deren Alkaloidgehalt annähernd 1 : 200 beträgt. Die Titration selbst wird in der Weise ausgeführt, dass man zu einem abgemessenen Quantum der zu bestimmenden Alkaloidlösung aus einer Bürette tropfenweise so lange von der Normallösung unter Umrühren zufliessen lässt, bis die Fällung beendet ist. Das Ende der Reaction kann meist in der Weise erkannt werden, dass man ein klares Tröpfchen der Mischung mittelst eines zuvor stark geriebenen (um das Anhaften des Niederschlages zu verhindern) Glasstabes herausnimmt

Name des Alkaloids	Reine concentrirte Schwefelsäure	Reine concentrirte Salpetersäure (1,40)	Erdmann's Reagens	Froehde's Reagens	Vanadin-schwefelsäure
Aconitin	blassgelb	farblos	anfangs blassgelblich, allmälig gelb	anfangs blassgelblich, allmälig gelb	bräunlich
Atropin	farblos	farblos	farblos	farblos	farblos
Berberin (gelb gefärbt)	schmutzig olivengrün, rasch gelb werdend	rothbraun	olivengrün, allmälig gelbbraun	braungrün	schmutzig grün, allmälig braun
Brucin	farblos	blutroth, allmälig gelb	roth, allmälig gelb	rotb, allmälig gelb	roth, allmälig gelb
Coffeïn	farblos	farblos	farblos	farblos	farblos
Chinin und Cinchonin	farblos	farblos	farblos	farblos	farblos
Cocaïn	farblos	farblos	farblos	farblos	farblos
Codeïn	kalt: farblos; erwärmt: violett	gelb	gelbbraun, allmälig schmutzig grün	grün, rasch blau werdend	grün, allmälig blau
Colchicin	gelb	violett, bald braungelb	gelb	gelb	blaugrün, grün, bald braun
Coniin	farblos	farblos	farblos	farblos, allmälig gelb	farblos
Curarin	roth	purpurroth	violett	violett	violett
Cytisin	farblos	farblos	orangegelb	farblos	farblos
Delphinin	hellbraun	gelblich	bräunlich	rothbraun	rothbraun
Emetin	blass bräunlich	gelb	gelb	blass bräunlich	braun
Morphin	farblos	rothgelb	braunroth, bald braun werdend	schön violett, allmälig grün, endlich braungelb	rothviolett, allmälig blauviolett
Narceïn	gelb, allmälig braungelb	gelb, rasch verblassend	braun, allmälig vom Rande her violett, endlich schmutzig roth	gelbbraun	violett, allmälig roth-orange
Narcotin	blassgelb, allmälig gelbroth	gelb, bald farblos	roth; erwärmt: kirschroth	blaugrün, dann grün und endlich röthlichgelb	zinnoberroth, allmälig carminroth
Nicotin	farblos	farblos	farblos	farblos	farblos
Papaverin	violettblau	gelb, orange	schmutzig violett, allmälig blaugrün	violettblau, allmälig gelb	blaugrün, allmälig blau
Solanin	röthlichgelb	farblos	röthlichgelb, allmälig schmutzig roth, schliesslich violett	gelbroth, dann rothbraun, endlich gelb	orange, dann roth, nach einigen Stunden violett
Strychnin	farblos	gelb	farblos	farblos	blauviolett
Thebaïn	blutroth, später gelbroth	gelb	blutroth, später gelbroth	roth, dann rothgelb	orangeroth
Theobromin	farblos	farblos	farblos	farblos	farblos
Veratrin	orange, allmälig blutroth	gelb	orange, allmälig blutroth	gelb, allmälig kirschroth	gelb, allmälig kirschroth

und auf einer unten geschwärzten Glasplatte mit einem Tropfen einer verdünnten Alkaloidlösung zusammenfliessen lässt. Die Reaction ist beendet, sobald hierbei eine eben beginnende Trübung bereits einen geringen Ueberschuss von Quecksilberlösung anzeigt. Ein Gehalt an Alkohol, an Essigsäure oder an Ammoniak ist in der zu titrirenden Alkaloidlösung zu vermeiden, ebenso ein starkes Ansäuern derselben mit verdünnter Schwefelsäure.

Ueber die quantitative Bestimmung der Alkaloide in Vegetabilien, Extracten etc. siehe diese Alkaloide selbst.

I. Sauerstofffreie Alkaloide.

Die sauerstofffreien Alkaloide sind bis jetzt nur in geringer Anzahl bekannt. Sie bilden meist farblose, unzersetzt destillirbare, leicht veränderliche Flüssigkeiten von stark alkalischer Reaction.

Coniin: $C^8H^{17}N$ oder $C^8H^{16}.NH$ oder $CH^2<\begin{matrix}CH^2—CH^2\\CH^2—CH(C^3H^7)\end{matrix}>.NH$.

Moleculargewicht: 127.

(In 100 Theilen, C: 75,59; H: 13,38; N: 11,03.)

Rechts-Coniin, Rechts-α-Propylpiperidin, Rechts-Hexahydropropylpyridin.

Geschichtliches. Das Coniin wurde im Jahre 1827 von Giesecke beobachtet und als unreines Sulfat dargestellt; seine Reindarstellung lehrte jedoch erst Geiger im Jahre 1831. Mit der Untersuchung desselben beschäftigten sich besonders Ortigosa, Blyth, Werthheim, Kekulé uud v. Planta, A. W. Hofmann, welcher die richtige Formel $C^8H^{17}N$ feststellte, sowie Ladenburg, der es zuerst synthetisch darstellte, Wolffenstein u. A.

Vorkommen. Das Coniin findet sich, neben anderen Alkaloiden (siehe unten), wahrscheinlich an Aepfelsäure gebunden, in allen Theilen des Schierlings, *Conium maculatum*. Am reichlichsten ist es in den nicht ganz reifen Früchten der zweijährigen Pflanze (0,2 bis 0,9 Proc.) enthalten; in geringerer Menge kommt es in den reifen Früchten vor; noch ärmer daran sind die Blätter und die Blüthen. Die in Folge eines Gehaltes au Cicutoxin (siehe dort) stark giftige Wurzel von *Cicuta virosa* enthält kein Coniin. Nach G. de Sanctis sollen dagegen die Stengel und Blätter von *Sambucus nigra* Coniin enthalten.

Darstellung. Zur Darstellung des Coniins benetzt man 100 Thle. zerquetschter, halbreifer, frischer Schierlingssamen mit heissem Wasser, fügt nach dem Aufquellen die concentrirte Lösuug von 4 Thln. Natriumcarbonat zu und unterwirft alsdann die gleichmässig gemischte Masse in einer Destillirblase mittelst gespannter Wasserdämpfe so lange der Destillation, als das Destillat noch alkalisch reagirt. Das mit den Wasserdämpfen überdestillirende Rohconiin scheidet sich zum Theil als Oel ab, zum Theil bleibt es in dem wässerigen Destillat gelöst. Das auf diese Weise erhaltene Destillat wird mit Salzsäure neutralisirt, hierauf zum dünnen Syrup eingedampft und letzterer mit dem doppelten Volum starken Alkohols vermischt. Nach der Abscheiduug des beigemengten Chlorammoniums wird alsdann die alkoholische Lösung des salzsauren Coniins filtrirt, der Alkohol abdestillirt, aus dem

Rückstand das Coniin durch Natronlauge abgeschieden und schliesslich mit Aether ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung des Rohconiins scheidet beim starken Abkühlen meist zolllange Nadeln von Conhydrin (s. unten) aus; letztere Base geht auch bei dem Abdestilliren des Aethers zum Theil mit den Aetherdämpfen über. Das nach dem Abdestilliren des Aethers zurückbleibende Coniin wird alsdann durch frisch ausgeglühtes Kaliumcarbonat entwässert, schliesslich im Wasserstoffstrom wiederholt rectificirt und hierbei die zwischen 165 bis 169° C. übergehenden Antheile gesammelt. Nach J. Schorm liefert das Rohconiin hierbei 10 Proc. Destillat vom Siedep. 110 bis 165° C., 60 Proc. reines Coniin vom Siedep. 165 bis 169° C., 20 Proc. Destillat vom Siedep. 169 bis 180° und 10 Proc. dickflüssigen Rückstand. Die über 169° C. siedenden Antheile des Rohconiins bestehen aus einem Gemenge von Coniin, Methylconiin: $C^8H^{16}(CH^3)N$, Conhydrin: $C^8H^{17}NO$, und Pseudoconhydrin: $C^8H^{17}NO$.

Die Reinigung des rohen Coniinhydrochlorids kann zuvor auch in der Weise geschehen, dass man dasselbe im Sandbade vorsichtig so lange erhitzt, bis es geruchlos geworden ist, das Salz hierauf in Wasser löst, die filtrirte Lösung mit etwas Thierkohle oder Wasserstoffsuperoxyd entfärbt und alsdann zur Krystallisation eindampft. Es scheidet sich hierbei reines Coniinhydrochlorid in Krystallen aus, während die übrigen Coniumbasen in den Mutterlaugen verbleiben (J. Schorm).

Auch durch Ueberführung des zwischen 165 und 169° C. siedenden käuflichen Coniins in das Tartrat (s. S. 1376), wobei die Nebenalkaloide als Tartrate in den Mutterlaugen verbleiben, lässt sich reines + Coniin gewinnen (Wolffenstein).

Synthetisch wird das Coniin nach Ladenburg in folgender Weise dargestellt: α-Picolin: $C^5H^4(CH^3)N$, wird durch zehnstündiges Erhitzen mit Acetaldehyd auf 250° C. in α-Allylpyridin: $C^5H^4(C^3H^5)N$, übergeführt (farblose, bei 190° C. siedende Flüssigkeit), und letzteres dann durch Natrium in alkoholischer Lösung zu α-Propylpiperidin, inactives Coniin: $C^5H^9(C^3H^7)NH$, reducirt:

$$C^5H^4(CH^3)N + CH^3—COH = H^2O + C^5H^4(CH^2—CH=CH^2)N$$
$$C^5H^4(CH^2—CH=CH^2)N + 8H = C^5H^9(CH^2—CH^2—CH^3)NH.$$

Das α-Propylpiperidin ist dem naturellen Coniin in seinen Eigenschaften und in seiner physiologischen Wirkung sehr ähnlich. Es unterscheidet sich davon nur durch seine optische Inactivität. Es siedet bei 167° C. Durch Krystallisation seines weinsauren Salzes, hervorgerufen durch einen Krystall von naturellem Coniintartrat, lässt sich das inactive Coniin in zwei optisch active Modificationen, eine rechtsdrehende und eine linksdrehende, spalten. Erstere Modification ist in jeder Beziehung identisch mit dem naturellen Coniin.

Inactives Coniin entsteht auch, neben α-Aethyl-Piperylalkin (siehe unten), bei der Reduction von α-Aethyl-Pyridylketon: $C^5H^4N—CO—C^2H^5$, mit Natrium in alkoholischer Lösung. Das α-Aethyl-Pyridylketon entsteht als ein farbloses, bei 205° C. siedendes Oel, wenn ein Gemisch aus picolinsaurem und propionsaurem Calcium der trockenen Destillation unterworfen wird (C. Engler). Inactives Coniin wird ferner gebildet beim Erhitzen von α-Conyrin oder von α-Coniceïn (s. unten) mit concentrirter Jodwasserstoffsäure (A. W. Hofmann), sowie durch Reduction von γ-Coniceïn mit Natrium in alkoholischer Lösung (Wolffenstein).

Eigenschaften. Das Coniin bildet eine farblose, ölige, stark giftige Flüssigkeit von widrigem, betäubendem, in verdünntem Zustande mäuseharnartigem Geruch und unangenehm scharfem, tabaksähnlichem Geschmack.

Es siedet in einer sauerstofffreien Atmosphäre ohne Zersetzung bei 166,5° C. Bei Luftzutritt findet unter Braunfärbung eine theilweise Zersetzung statt. Eine gleiche Veränderung erleidet es auch bei gewöhnlicher Temperatur, wenn es längere Zeit bei Luftzutritt aufbewahrt wird. Unter Freiwerden von etwas Ammoniak wird es hierbei allmälig braun und dickflüssig und verwandelt sich schliesslich in eine harzartige, bitter schmeckende Masse von schwach basischen Eigenschaften. Auf Papier macht es einen beim Erwärmen verschwindenden Fettfleck. Sein specifisches Gewicht beträgt bei 15° C. 0,850. Trotz seines hohen Siedepunktes verflüchtigt es sich bereits bei gewöhnlicher Temperatur in nicht unbeträchtlicher Menge. Entzündet, verbrennt es mit hellleuchtender, russender Flamme. Bei niedriger Temperatur erstarrt es; bei — 2,5° C. schmilzt es jedoch wieder. Der polarisirte Lichtstrahl wird von dem Coniin nach rechts abgelenkt ($\alpha_D = +15{,}7^0$ bei 19° C.). Im vollkommen wasser- und ammoniakfreien Zustande zeigt es keine alkalische Reaction, wohl aber bei Gegenwart von etwas Wasser, sowie in wässeriger oder alkoholischer Lösung (auch gegen Phenolphtaleïn). Bei gewöhnlicher Temperatur lösen 90 Thle. Wasser 1 Thl. Coniin; beim Erwärmen trübt sich letztere Lösung, da das Coniin in kaltem Wasser reichlicher löslich ist, als in heissem. Das wasserfreie Alkaloid nimmt beim Schütteln mit Wasser von letzterem, bis zu 25 Proc. auf, giebt dasselbe jedoch beim Erwärmen grösstentheils wieder ab. In Alkohol, Aether, Aceton, flüchtigen und fetten Oelen ist es leicht löslich, weniger leicht in Chloroform. Schwefelkohlenstoff führt das Coniin in coniylthiocarbaminsaures Coniin: $C^8H^{16}NCS—SH.C^8H^{17}N$, über (Melzer).

Concentrirte Schwefelsäure löst das Coniin in der Kälte ohne Färbung auf. Mit Salpetersäure erhitzt, oder mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure destillirt, liefert es, neben α-Pyridinmonocarbonsäure, Normal-Buttersäure. Durch Wasserstoffsuperoxyd (in verdünnter Acetonlösung) wird das Coniin in α-Coniceïn (s. S. 1378) und Propyl-Amidovalerianaldehyd: $NH^2—CH(C^3H^7)—CH^2—CH^2—CH^2—CHO$, ein syrupartiges Liquidum verwandelt, welches durch Behandlung mit Zink und Salzsäure wieder Coniin liefert (Wolffenstein). Salpetrigsäure-Anhydrid wird von trockenem, gut abgekühltem Coniin in reichlicher Menge absorbirt; es färbt sich dabei gelb, dann roth und zuletzt grün. Wird diese Flüssigkeit, welche die Verbindung $C^8H^{17}N.N^2O^3$ enthält, mit Wasser geschüttelt, so wird Nitrosoconiin: $C^8H^{16}(NO)N$ (Azoconydrin), als ein blassgelbes, aromatisch riechendes Oel abgeschieden. Nascirender Wasserstoff verwandelt dasselbe wieder in Coniin. Phosphorsäureanhydrid führt bei 80 bis 90° C. das Nitrosoconiin unter Entwickelung von Stickstoff und Abspaltung von Wasser in Conylen: C^8H^{14}, eine farblose, bei 125 bis 126° C. siedende, nicht giftige Flüssigkeit, über (Wertheim):

$$C^8H^{16}(NO)N = C^8H^{14} + N^2 + H^2O.$$

Das Conylen wird durch Brom in flüssiges Conylenbromid: $C^8H^{14}Br^2$, verwandelt, welches durch successive Einwirkung von Silberacetat und Kalihydrat in Conylenglycol: $C^8H^{14}(OH)^2$, übergeführt werden kann.

Chlorwasserstoffgas färbt das Coniin zunächst purpurroth, dann tief indigblau. Auch beim Verdunsten mit starker Salzsäure verbleibt ein blau gefärbter, krystallinischer Rückstand. Chlorwasser und Bromwasser verursachen in wässeriger Coniinlösung eine weisse Trübung oder Fällung. Bei Berührung mit gasförmigem Chlor entwickelt das Coniin dicke, weisse Dämpfe; bei sorgfältiger Abkühlung liefert es eine weisse, krystallinische, nicht näher untersuchte Masse; Brom wirkt ähnlich wie das Chlor auf Coniin ein. Wird 1 Mol. Coniin in ein stark abgekühltes Gemisch von 1 Mol. Brom und 1 Mol. Natriumhydroxyd (in 5 procentiger Lösung) eingetragen, so bildet sich

Monobromconiin: $C^8H^{16}BrN$, als ein leicht zersetzliches, durchdringend riechendes Oel. Monojodconiin: $C^8H^{16}JN$, entsteht als Flüssigkeit beim Erhitzen von Conhydrin mit Jodwasserstoffsäure und etwas Phosphor auf 150° C. Wird alkoholische Coniinlösung nur mit so viel alkoholischer Jodlösung versetzt, dass der anfangs entstehende Niederschlag wieder verschwindet, und die Lösung bei mässiger Wärme verdunstet, so liefert die wässerige Lösung des gelblichen Rückstandes bei längerem Stehen über Chlorcalcium gelbe, octaëdrische Krystalle eines Coniinperjodids: $(C^8H^{17}NJ)^3HJ$. Jodmethyl und Jodäthyl verwandeln das Coniin in das jodwasserstoffsaure Salz des Methyl- bezüglich Aethylconiins. Zu den Salzlösungen der Schwermetalle verhält sich das Coniin ähnlich wie das Ammoniak; der in Kupferoxydsalzen entstehende Niederschlag löst sich jedoch in einem Ueberschuss des Fällungsmittels nicht wieder auf.

Durch Destillation mit Zinkstaub oder mit Chlorzink geht das Coniin in α-Propylpyridin: $C^5H^4(C^3H^7)N$, α-Conyrin, über (vergl. S. 1334). Letzteres ist eine bei 167° C. siedende Flüssigkeit, die im nicht ganz reinen Zustande eine blaue Fluorescenz zeigt. Durch Reduction mit HJ liefert das α-Conyrin inactives Coniin, durch Oxydation mit $KMnO^4$ Picolinsäure. Beim Erhitzen von Coniin mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf 300° C. resultirt Octan: C^8H^{18}.

Aus dem Verhalten gegen Salpetrigsäureanhydrid, sowie gegen Jodalkyl geht hervor, dass das Coniin ein secundäres Monamin: $C^8H^{16}.NH$, ist (vergl. S. 706).

Erkennung des Coniins in toxicologischen Fällen. Ein charakteristisches Reagens für Coniin ist bis jetzt nicht bekannt. Es kennzeichnet sich diese Base zunächst durch ihre flüssige Beschaffenheit, ihren eigenartigen Geruch, die alkalische Reaction, sowie das Verhalten der kalt gesättigten wässerigen Lösung in der Wärme (s. oben). Lässt man ferner eine Spur Coniin mit einem Tropfen Salzsäure freiwillig verdunsten, so verbleibt ein krystallinischer, meist bläulich gefärbter Rückstand von salzsaurem Coniin. Bei etwa 200facher Vergrösserung erscheint letzteres in doppeltbrechenden, nadel- oder säulenförmigen, bisweilen sternförmig gruppirten, mitunter auch in moos- oder schilfförmigen Krystallen. Lässt man die Krystalle längere Zeit an der Luft stehen, so zersetzen sie sich allmälig und nehmen dann mehr würfelförmige oder octaëdrische Gestalt an. Das Nicotin, mit dem das Coniin wegen seiner flüchtigen Beschaffenheit verwechselt werden könnte, liefert unter den gleichen Bedingungen mit Salzsäure nur ein firnissartiges, erst nach langer Zeit allmälig krystallinisch werdendes Salz. Vom Nicotin unterscheidet sich das Coniin ferner durch den Geruch, die Löslichkeitsverhältnisse in Wasser (Nicotin ist sehr leicht löslich), das specifische Gewicht (Nicotin ist schwerer als Wasser), sowie durch das Verhalten gegen Platinchlorid und Goldchlorid. Letztere Reagentien rufen in $^1/_{10}$ ccm einer 1 : 100 verdünnten Coniinlösung keine Trübung mehr hervor, während Goldchlorid $^1/_{10}$ ccm Nicotinlösung noch in einer Verdünnung von 1 : 10000 (nach einiger Zeit), Platinchlorid noch in einer Verdünnng von 1 : 5000 schwach trübt. Kaliumwismuthjodid ruft in $^1/_{10}$ ccm Coniinlösung noch in einer Verdünnung von 1 : 5000, Phosphomolybdänsäure von 1 : 5000, Kaliumquecksilberjodid von 1 : 800, Gerbsäure 1 : 100, Jod und Jodkalium von 1 : 8000 erkennbare Trübung hervor (Dragendorff). Zur Identificirung des Coniins und Unterscheidung desselben von Nicotin kann auch das Verhalten gegen Schwefelkohlenstoff dienen (s. S. 1373). Löst man einen Tropfen Coniin in 2 ccm Alkohol, fügt fünf Tropfen reinen Schwefelkohlenstoff und, nachdem die Mischung einige Minuten gestanden hat, einige Tropfen wässeriger

Kupfersulfatlösung (1 : 200) zu, so tritt ein gelber bis brauner Niederschlag, bezw. bei sehr geringen Mengen Coniin (0,001 g) eine eben solche Färbung ein (Melzer).

Für die weitere Charakterisirung des Coniins ist auch die physiologische Wirkung desselben: Lähmung der peripherischen Nerven —, von Wichtigkeit. Man hüte sich vor einer Verwechselung des Coniins mit gewissen Ptomaïnen (s. dort).

Das Coniin findet nur eine sehr beschränkte arzneiliche Anwendung.

Prüfung. Das Coniin bildet eine farblose oder doch nur wenig bräunlich gefärbte, vollkommen flüchtige Flüssigkeit, welche beim Erwärmen im Wasserbade sich nicht trübt: Wassergehalt —. In Wasser (1 : 100), verdünnter Salzsäure, Alkohol, Aether und fetten Oelen löse es sich klar auf. Es siede zwischen 165 und 170° C. Zur Prüfung auf Ammoniak neutralisire man die alkoholische Lösung des Coniins (1 : 10) mit Oxalsäure: es zeige sich keine Abscheidung von Ammoniumoxalat, auch nicht nach Zusatz eines $^1/_2$ Volums Aether —.

Zur Bestimmung des Alkaloidgehaltes in den *Herb. Conii* übergiesse man 10 g des fein gepulverten und über Aetzkalk bis zum constanten Gewichte getrockneten Krautes in einem Arzneiglase mit 60 g Aether und 60 g Petroleumäther und füge nach dem Durchschütteln 10 ccm Natronlauge von 10 Proc. zu. Hierauf lasse man die Mischung unter häufigem, kräftigem Umschütteln drei Stunden lang stehen, setze derselben dann 10 ccm oder nöthigenfalls soviel Wasser zu, bis sich das Kräuterpulver beim kräftigen Umschütteln zusammenballt und die darüber stehende Aetherlösung sich vollständig klärt. Nach einstündigem Stehen filtrire man hierauf 60 g (= 5 g *Herb. Conii*) von der klaren Aetherlösung durch ein trockenes, gut bedecktes Filter in ein Kölbchen und sauge zur Entfernung des Ammoniaks durch die Flüssigkeit einen trockenen Luftstrom (s. S. 1163), bis etwa 10 g Aether-Petroleumäther verflüchtigt sind. Letztere Verflüchtigung kann auch mittelst eines Handgebläses, welches mit einer Pipette, die bis auf den Boden des Kölbchens reicht, in Verbindung steht, bewirkt werden.

Die in dem Kölbchen verbliebene Aetherlösung bringe man alsdann in einen Scheidetrichter, spüle das Kölbchen dreimal mit je 5 ccm Aether nach und schüttele hierauf die vereinigten Flüssigkeiten mit 20 ccm $^1/_{100}$-Normal-Salzsäure tüchtig durch. Nach vollständiger Klärung filtrire man die noch saure Flüssigkeit durch ein kleines, mit Wasser angefeuchtetes Filter in eine etwa 200 ccm fassende Flasche aus weissem Glase. Alsdann schüttele man die Aetherlösung noch dreimal mit je 10 ccm Wasser aus, filtrire auch diese Auszüge nach der Klärung durch dasselbe Filter, wasche letzteres noch mit Wasser nach, verdünne die gesammte, vollständig farblose Flüssigkeit mit Wasser auf etwa 100 ccm und titrire den Ueberschuss von $^1/_{100}$-Normal-Salzsäure mit $^1/_{100}$-Normal-Kalilauge, Jodeosin als Indicator, s. *Extr. Strychni*, zurück. Aus der Differenz ergiebt sich dann die Zahl der Cubikcentimeter $^1/_{100}$-Normal-Salzsäure, die zur Sättigung der in 5 g *Herb. Conii* enthaltenen Alkaloide erforderlich war. 1 ccm $^1/_{100}$-Normal-Salzsäure entspricht 0,00127 g Coniin, auf welches man der Einfachheit wegen die Coniinalkaloide berechnet.

Zur Ermittelung des Alkaloidgehaltes im *Extract. Conii* löse man 2 g davon in einem Arzneiglase in 5 g Wasser und 5 g absolutem Alkohol, füge zu dieser Lösung 35 g Aether und 35 g Petroleumäther, sowie, nach kräftigem Durchschütteln, 10 ccm Natriumcarbonatlösung (1 : 3). Hierauf lasse man die Mischung unter häufigem, kräftigem Umschütteln eine Stunde lang stehen und filtrire dann von der klaren Aether-Petroleumätherlösung 50 g (= 1,333 g *Extract. Conii*) ab. Aus dieser Lösung entferne man

hierauf das Ammoniak (s. oben) und verfahre dann wie bei der Bestimmung des Alkaloidgehaltes in den *Herb. Conii*. Der Alkaloidgehalt im *Extract. Conii* beträgt etwa 0,6 Proc.

Salze des Coniins. Das Coniin ist eine einsäurige Base; seine Salze entstehen durch directe Neutralisation mit den betreffenden Säuren. Die Lösungen der Salze färben sich beim Verdampfen, namentlich bei Säureüberschuss, roth, violett, blau und endlich braun. Die Coniinsalze sind zum Theil schwer krystallisirbar. Im trockenen Zustande sind sie geruchlos, im feuchten Zustande riechen sie nach Coniin. Sie sind leicht löslich in Wasser, Alkohol, Alkohol-Aether, unlöslich dagegen in Aether (Scherm, Wolffenstein).

Salzsaures Coniin: $C^8H^{17}N$, HCl, wird in Gestalt von weissen, luftbeständigen Nadeln erhalten beim Sättigen von ätherischer Coniinlösung mit trockenem Chlorwasserstoffgas, oder beim Verdunsten von Coniin, welches mit Salzsäure genau neutralisirt ist, im Vacuum. Schmelzp. 220° C.

Bromwasserstoffsaures Coniin: $C^8H^{17}N$, HBr. Wässerige Bromwasserstoffsäure, mit Coniin genau neutralisirt, scheidet in concentrirter Lösung sofort nadelförmige Krystalle ab. Aus verdünnterer Lösung krystallisirt es bei freiwilliger Verdunstung in glasglänzenden, durchsichtigen, rhombischen Krystallen, die sich an der Luft und am Licht nicht verändern. Schmelzp. 211° C.

Jodwasserstoffsaures Coniin: $C^8H^{17}N$, HJ, wird wie das bromwasserstoffsaure Salz bereitet. Es bildet säulenförmige, luft- und lichtbeständige, bei 165° C. schmelzende, farblose Krystalle.

Das salpetersaure und das schwefelsaure Coniin sind hygroskopische, schwer krystallisirbare Salze.

Oxalsaures Coniin: $(C^8H^{17}N)^2$, $C^2H^2O^4$, bildet warzenförmige Krystalle. Das saure weinsaure Coniin: $[C^8H^{17}N, C^4H^6O^6 + 2H^2O]$, durch Sättigung molecularer Mengen von Coniin und Weinsäure bereitet, bildet schöne rhombische Krystalle, die bei 54° C. schmelzen. Das Pikrat scheidet sich zunächst ölig aus, lässt sich aber nach dem Erstarren durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser in gelbe, bei 75° C. schmelzende Prismen verwandeln.

Das Platindoppelsalz: $(C^8H^{17}N, HCl)^2PtCl^4 + H^2O$, scheidet sich aus concentrirter wässeriger Lösung zunächst ölig aus, geht aber bald in orangegelbe, rhombische, bei 175° C. schmelzende Krystalle über. Dasselbe ist in Alkohol löslich, unlöslich in Aether-Alkohol (2 : 1). Das Golddoppelsalz: $C^8H^{17}N$, HCl + $AuCl^3$, scheidet sich aus concentrirter Lösung zunächst ölig aus; nach dem Erstarren schmilzt es bei 77° C.

Das Links-Coniin: $C^8H^{17}N$, welches durch Spaltung des inactiven Coniins (s. S. 1372) gewonnen wird, ist eine dem Rechts-Coniin sehr ähnliche Flüssigkeit, die den polarisirten Lichtstrahl ebenso weit nach links ablenkt, wie das Rechts-Coniin nach rechts.

Isoconiin: $C^8H^{17}N$, entsteht nach Ladenburg neben α-Conyrin (siehe S. 1374) und unverändertem Coniin, wenn salzsaures Coniin mit Zinkstaub destillirt wird. Farblose, dem Rechts-Coniin sehr ähnliche Flüssigkeit, die bei 165 bis 166° C. siedet, den polarisirten Lichtstrahl jedoch schwächer nach rechts ablenkt, als das Rechts-Coniin. Das Platindoppelsalz: $(C^8H^{17}N, HCl)^2PtCl^4$, bildet monokline, bei 160° C. schmelzende Krystalle. Nach Wolffenstein ist das Isoconiin nur ein Gemisch von + und — Coniin.

Methylconiin: $C^8H^{16}(CH^3)N$, findet sich in den zwischen 169 und 180° C. siedenden Antheilen des Rohconiins (Kekulé, Planta, Wolffen-

stein). Sein jodwasserstoffsaures Salz entsteht beim Erhitzen äquivalenter Mengen von Coniin und Jodmethyl auf 100° C. Es ist ein farbloses, stark rechtsdrehendes, bei 173 bis 174° C. siedendes, dem Coniin sehr ähnliches Oel. Das Gleiche gilt von dem bisher nur künstlich dargestellten Aethylconiin: $C^8H^{16}(C^2H^5)N$.

Dimethylconiin: $C^8H^{15}(CH^3)^2N$, wird durch trockene Destillation von Dimethylconylammoniumhydroxyd: $C^8H^{16}(CH^3)^2N.OH$ [durch Einwirkung von Silberoxyd auf das durch Erhitzen von überschüssigem Jodmethyl mit Coniin gebildete Dimethylconylammoniumjodid: $C^8H^{16}(CH^3)^2NJ$, entstehend], erhalten (vergl. S. 1362). Es ist eine farblose, kaum nach Coniin riechende, bei 182° C. siedende Flüssigkeit. Als tertiäre Base verbindet es sich mit CH^3J zu Trimethylconyliumjodid: $C^8H^{15}(CH^3)^2N.CH^3J$ (A. W. Hofmann).

Benzoylconiin: $C^8H^{16}N.C^7H^5O$, durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf Coniin in alkalischer Lösung entstehend, bildet ein dickes, öliges Liquidum. Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat liefert es normale α-Amidovaleriansäure: $C^5H^9(NH^2)O^2$ (s. S. 421), und Homoconiinsäure: $C^8H^{17}NO^2$ (farblose, bei 158° C. schmelzende Nadeln), bezüglich deren Benzoylderivate (Schotten, Baum).

β-Propylpiperidin: $C^5H^9(C^3H^7).NH$, entsteht beim Erwärmen von Propyl-Chloramylamin: $CH^2Cl—CH^2—CH^2—CH(C^3H^7)—CH^2—NH^2$, mit Natronlauge (Granger). Farblose, bei 174° C. siedende, giftig wirkende Flüssigkeit. Lässt sich durch Ueberführung in das Tartrat in + und — β-Propylpiperidin (β-Coniin) spalten.

Isopropylpiperidin: $C^5H^9(C^3H^7).NH$ (Isoconiin). α- und γ-Isopropylpiperidin entstehen bei der Behandlung von α- und γ-Isopropylpyridin (durch Erhitzen von Pyridinpropyl- oder Pyridinisopropyljodid auf 290° C. darstellbar) mit Natrium in alkoholischer Lösung. Das α-Derivat siedet bei 159,5° C., das γ-Derivat bei 168 bis 171° C. (Ladenburg).

Paraconiin: $C^8H^{15}N$. Zur Darstellung dieser, dem Coniin sehr ähnlichen Verbindung lässt man Normal-Butylaldehyd längere Zeit mit alkoholischem Ammoniak in Berührung und erhitzt zuletzt auf 100° C. Das nach dem Verdampfen von Alkohol und Ammoniak zurückbleibende dickflüssige Dibutyraldin: $C^8H^{17}NO$, wird alsdann auf 150° C. erhitzt, hierauf die flüchtigen Antheile (Paraconiin: $C^8H^{15}N$, und Paradiconiin: $C^{16}H^{27}N$) durch Destillation entfernt und endlich nach dem Entwässern durch Rectification gereinigt (Schiff):

$$2\,C^4H^8O + NH^3 = H^2O + C^8H^{17}NO,$$
$$C^8H^{17}NO = H^2O + C^8H^{15}N.$$

Auch durch Erhitzen von Butylidenbromid: $C^4H^8Br^2$, mit alkoholischem Ammoniak auf 200° C. wird Paraconiin gebildet (Michael, Gundelach).

Das Paraconiin zeigt in dem Geruch, dem Siedepunkt (167 bis 170° C.) und auch in seinen giftigen Eigenschaften die grösste Aehnlichkeit mit dem Coniin. Sein specifisches Gewicht beträgt bei 15° C. 0,889. Es ist optisch inactiv; seiner chemischen Natur nach ist es als ein tertiäres Monamin (siehe S. 705) aufzufassen.

Paramethylconiin: $C^8H^{14}(CH^3)N$, wird entsprechend dem Paraconiin gebildet beim Erhitzen von Butylidenbromid: $C^4H^8Br^2$, mit alkoholischer Methylaminlösung auf 180° C.:

$$2\,C^4H^8Br^2 + CH^3.NH^2 = C^8H^{14}(CH^3)N + 4\,HBr.$$

Das Paramethylconiin ist in seinen Eigenschaften dem Methylconiin sehr ähnlich.

Isomer mit dem Paraconiin sind die von A. W. Hofmann, Lellmann und von Wolffenstein dargestellten und als α-, β-, γ-, δ- und ε-Coniceïn: $C^8H^{15}N$ oder $C^5H^8(C^3H^7)N$, bezeichneten coniinähnlichen Verbindungen. α-Coniceïn entsteht beim Destilliren von Jodconiin mit starker Natronlauge, sowie bei der Oxydation des Coniins mit Wasserstoffsuperoxyd (s. S. 1373). Es bildet eine coniinartig riechende, stark giftige, bei 158° C. siedende Flüssigkeit, welche beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor inactives Coniin liefert. β-Coniceïn wird neben α-Coniceïn gebildet beim Erhitzen von Conhydrin mit rauchender Salzsäure auf 220° C. Coniinartig riechende, bei 41° C. schmelzende, flüchtige Nadeln. γ-Coniceïn, welches sich im Rohconiin vorfindet (Wolffenstein), wird durch Behandlung von Bromconiin mit verdünnter Natronlauge gebildet; es ist eine coniinartig riechende, bei 171 bis 172° C. siedende Flüssigkeit, deren Zinnchloriddoppelsalz bei der Destillation mit Zinkstaub in α-Propylpyridin (s. S. 1334) übergeht. Durch Reduction geht das γ-Coniceïn in inactives Coniin über (s. S. 1372).

δ-Coniceïn wird gebildet beim Eintropfen von Bromconiin: $C^8H^{16}NBr$, in gekühlte englische Schwefelsäure und darauf folgendes zweistündiges Erhitzen auf 130 bis 140° C.; farblose, bei 158° C. siedende, linksdrehende Flüssigkeit. Das Hydrochlorid des δ-Coniceïns: $C^8H^{15}N$, $HCl + H^2O$, ist luftbeständig, sein Golddoppelsalz schmilzt bei 207° C. ε-Coniceïn entsteht bei viertägigem Erhitzen von Jodconiin: $C^8H^{16}JN$, mit starker Natronlauge im geschlossenen Rohr auf 90° C.; farblose, bei 150 bis 151° C. siedende, rechtsdrehende Flüssigkeit. Das Golddoppelsalz des ε-Coniceïns schmilzt bei 178° C.

Bei der Darstellung des α- und γ-Coniceïns entsteht als Nebenproduct öliges Tribromoxyconiin: $C^8H^{14}Br^3NO$. Durch Schütteln mit Natronlauge geht dasselbe in das ebenfalls flüssige und leicht zersetzbare Dibromoxyconiceïn: $C^8H^{13}Br^2NO$, über, welches durch Reduction mit Zinn und Salzsäure in Oxyconiceïn: $C^8H^{15}NO$, verwandelt wird. Das Oxyconiceïn ist isomer mit dem Tropin. Es ist flüssig und siedet bei 210 bis 220° C.

Conhydrin: $C^8H^{17}NO$ (Conydrin, Oxyconiin), ist neben Coniin, Methylconiin und anderen Basen in dem Samen (0,012 Proc.), dem Kraut und den Blüthen (0,006 Proc.) des Schierlings enthalten (Werthheim). Ueber die Entstehung des Conhydrins aus Pseudoconhydrin siehe unten. Das Conhydrin scheidet sich zum Theil schon aus beim Abkühlen der ätherischen Lösung des Rohconiins. Ein weiterer Theil davon wird durch Rectification der über 180° C. siedenden Fractionen des Rohconiins im Wasserstoffstrom gewonnen. Dasselbe scheidet sich meist bereits in dem Retortenhals und in dem Kühlrohr in farblosen Blättern aus, die nach dem Abpressen leicht durch Umkrystallisation aus Aether oder aus Petroleumäther zu reinigen sind. Das Conhydrin krystallisirt in farblosen, perlmutterglänzenden, schwach nach Coniin riechenden Krystallen, welche sich leicht in Alkohol, ziemlich leicht in Wasser, schwieriger in Aether lösen. Es schmilzt bei 120 bis 121° C. und siedet bei 224 bis 226° C., sublimirt jedoch schon unter 100° C. Durch Erhitzen mit Phosphorsäureanhydrid oder mit concentrirter Salzsäure auf 200° C. geht es in α- und β-Coniceïn: $C^8H^{15}N$ (s. oben), über. Jodwasserstoffsäure und Phosphor führen das Conhydrin bei 150° C. in flüssiges Jodconiin: $C^8H^{16}JN$, welches durch Reductionsmittel wieder in Coniin verwandelt wird, bei 300° C. in Octan: C^8H^{18}, über. Es wirkt etwas weniger giftig als Coniin. Es ist ebenso wie das Coniin als ein secundäres Monamin aufzufassen. Das Golddoppelsalz: $C^8H^{17}NO$, $HCl + AuCl^3$, bildet gelbe, rhombische, bei 133 bis 134° C. schmelzende Krystalle, die in siedendem Wasser ölig zusammenfliessen.

Pseudoconhydrin: $C^8H^{17}NO$, ist ebenfalls in geringer Menge in den Coniumsamen enthalten (Ladenburg, Adam). Es ist dem Conhydrin in seinen Eigenschaften sehr ähnlich, besitzt jedoch höheren Siedepunkt und ist leichter löslich. Das Pseudoconhydrin bildet farblose, bei 100 bis 102° C. schmelzende, optisch active (rechtsdrehende), stark alkalisch reagirende Krystalle. Es siedet bei 229 bis 231° C. In Wasser, Alkohol, Aether und Benzol ist es sehr leicht löslich, auch die Salze desselben lösen sich sehr leicht auf. Das Pseudoconhydrin ist eine secundäre Base. Bei der Ueberführung in das Goldsalz, sowie bei mehrstündigem Kochen mit viel Ligroin am Rückflusskühler geht es in Conhydrin über (Engler, Bauer, Kronstein).

Isomer mit dem Conhydrin sind ferner das Pipecolylmethylalkin: $C^5H^9(CH^2—CH.OH—CH^3)NH$ [1]), das Lupetidylalkin: $C^5H^9(CH^2—CH^2—CH^2.OH)NH$, und das α-Aethyl-Piperylalkin: $C^5H^9(CH.OH—CH^2—CH^3)NH$.

Das Pipecolylmethylalkin entsteht durch Reduction von α-Picolylmethylalkin: $C^5H^4(CH^2—CH.OH—CH^3)N$, mit Natrium in alkoholischer Lösung. Letztere Base wird gebildet beim achtstündigen Erhitzen äquivalenter Mengen von α-Picolin mit Acetaldehyd, unter Zusatz von Wasser, auf 160° C. Das Pipecolylmethylalkin ist eine krystallisirbare, bei 45 bis 47° C. schmelzende, bei 224 bis 226° C. siedende Base, die in Wasser, Alkohol, Aether und Benzol leicht löslich ist (Ladenburg).

Das Lupetidylalkin wird aus dem Reactionsproduct von α-Aethylpyridin und Formaldehyd, dem α-Lutidylalkin: $C^5H^4(CH^2—CH^2—CH^2.OH)N$, durch Reduction mit Natrium in alkoholischer Lösung gewonnen. Oeliges, bei 232 bis 234° C. siedendes Liquidum. Das Golddoppelsalz bildet glänzende, bei 118,5° C. schmelzende Nadeln (Ladenburg).

Das α-Aethyl-Piperylalkin wird neben inactivem Coniin, durch Reduction von Aethyl-Pyridylketon: $C^2H^5—CO—C^5H^4N$, mittelst Natrium in alkoholischer Lösung erhalten. Dieses Keton entsteht bei der trockenen Destillation eines Gemisches von propionsaurem und picolinsaurem Calcium. Das α-Aethyl-Piperylalkin ist in zwei isomeren Modificationen bekannt: a) farblose, sublimirbare, bei 99 bis 100° C. schmelzende, dem Pseudoconhydrin sehr ähnliche, damit jedoch nicht identische Nadeln; b) lange, spitze, bei 69,5 bis 71,5° C. schmelzende Nadeln, die nach dem Schmelzen sublimiren. Beide Basen sind optisch inactiv und lösen sich leicht mit alkalischer Reaction. Das Golddoppelsalz von a) bildet monokline, bei 138 bis 139° C. schmelzende Prismen; das Golddoppelsalz von b) schwer lösliche, bei 135 bis 136° C. schmelzende Prismen. Beide Golddoppelsalze schmelzen schon in siedendem Wasser ölig zusammen (Engler, Bauer).

Homoconiin: $C^5H^9.CH^2—CH(CH^3)^2NH$, α-Isobutylpiperidin, wird durch Reduction des Isobutylenpyridins: $C^5H^4N.CH=C(CH^3)^2$, durch Natrium in alkoholischer Lösung erhalten. Letztere Base entsteht als ein bei 200° C. siedendes Oel beim 10stündigen Erhitzen von α-Picolin, Aceton und etwas Chlorzink. Das Homoconiin ist eine farblose, coniinartig riechende, bei 180° C. siedende Flüssigkeit, die mit Wasserdämpfen flüchtig ist. Die Salze und Doppelsalze desselben sind gut krystallisirbar (Jacobi, Stöhr).

---

[1]) Stickstoffhaltige, eine Oxyalkylgruppe (Alkoholgruppe) enthaltende Basen werden als Oxyalkylbasen oder als Alkine bezeichnet. Die ätherartigen Verbindungen, welche sich von dem Alkin durch Ersatz des Wasserstoffatoms der OH-Gruppe durch Säureradieale ableiten, nennt man Alkeïne. Ueber die Bezeichnung „Pipeeolyl“ etc. siehe Piperidine.

Nicotin: $C^{10}H^{14}N^2$.

Das Nicotin ist im Jahre 1828 durch Posselt und Reimann aus dem Tabak isolirt worden, nachdem bereits Vauquelin im Jahre 1809 das Vorhandensein eines scharfen, flüchtigen Princips darin nachgewiesen hatte. In neuerer Zeit wurde das Nicotin besonders von A. Pinner, Wolffenstein, Blau, Pictet, Crépieux u. A. eingehend studirt.

Das Nicotin findet sich gebunden an Aepfelsäure oder Citronensäure in wechselnden Mengen (nach Kissling 0,7 bis 5 Proc.) in den verschiedenen Arten der Gattung *Nicotiana*, besonders in *N. tabacum, rustica, glutinosa* und *macrophylla*. Ob das sogenannte Piturin der *Duboisia Hopwoodii* mit Nicotin identisch ist (Gerard, Petit), ist noch zweifelhaft.

Zur Darstellung des Nicotins extrahirt man Tabakblätter mit schwach salzsaurem oder schwefelsaurem Wasser, dampft die erzielten Auszüge bei mässiger Wärme ein und unterwirft alsdann das Extract nach Zusatz von überschüssigem Natriumcarbonat oder Natriumhydroxyd der directen Destillation. Die Abscheidung des Nicotins aus dem Destillat ist in ähnlicher Weise zu bewirken wie die des Coniins (s. S. 1371). Die Rectification des Rohalkaloids ist im Wasserstoffstrom auszuführen.

Um aus dem käuflichen „Tabakextract", welches für die Nicotindarstellung sehr geeignet ist, das Nicotin zu gewinnen, verdünnt man dasselbe mit dem doppelten Gewicht Wasser, fügt alsdann ein dem angewendeten Extract gleiches Gewicht Natronlauge von 30 Proc. zu und schüttelt die Mischung hierauf mit einem gleichen Volum Aether durch. Nachdem sich der Aether wieder vollständig abgeschieden hat (nach etwa acht Tagen), wird derselbe getrennt und mit Schwefelsäure von 20 Proc. ausgeschüttelt. Der hierdurch von Nicotin befreite Aether kann alsdann von Neuem zum Ausschütteln des Extracts verwendet werden. Die erzielten Lösungen von Nicotinsulfat werden hierauf mit Natronlauge stark alkalisch gemacht und abermals mit Aether erschöpft. Die so gewonnenen Nicotinlösungen sind alsdann mit festem Aetznatron zu trocknen, von Aether im Wasserbade zu befreien und ist der Rückstand schliesslich im Wasserstoffstrome zu rectificiren.

Eigenschaften. Das Nicotin ist eine farblose, an der Luft bald gelbbraun werdende, ziemlich leicht bewegliche, äusserst giftige Flüssigkeit von schwachem Tabakgeruch und scharfem, brennendem, lange anhaltendem Geschmack. In ganz reinem Zustande soll das Nicotin nicht nach Tabak riechen. Sein specifisches Gewicht beträgt bei 15° C. 1,027 (Barral), 1,0147 (Landolt). Nach Skalweit beträgt das specifische Gewicht des Nicotins bei 15° C. nur 1,0111 und erleidet durch Zusatz von Wasser eine Erhöhung. Es siedet im Wasserstoffstrom bei 240 bis 242° C.; bei Luftzutritt findet das Sieden unter theilweiser Zersetzung statt. Der polarisirte Lichtstrahl wird durch Nicotin stark nach links abgelenkt ($[\alpha]_D = -161{,}5$). Auf Papier erzeugt es Fettflecke, die nach einiger Zeit wieder verschwinden. Mit Wasser mischt es sich in allen Verhältnissen: Kali- oder Natronhydrat scheiden es jedoch wieder aus dieser Lösung ab. Von Alkohol, Aether, Amylalkohol, Petroleumäther und fetten Oelen wird es leicht gelöst. Die wässerigen und verdünnt alkoholischen Lösungen reagiren gegen Lackmus, nicht dagegen gegen Phenolphtaleïn, stark alkalisch. Es entzündet sich nicht bei Annäherung einer Flamme, brennt aber am Docht mit heller, russender Flamme.

Concentrirte Schwefelsäure und Salpetersäure lösen das Nicotin in der Kälte ohne Färbung, in der Wärme findet tiefer greifende Zersetzung statt. Rauchende Salpetersäure, Chromsäure, sowie Kaliumpermanganat oxydiren

bei genügender Abkühlung das Nicotin zu Nicotinsäure: $C^5H^4N—CO.OH$ (β-Pyridincarbonsäure, s. S. 1330). Zur Darstellung letzterer Säure versetzt man die Lösung von 1 Thl. Nicotin in 50 Thln. Wasser allmälig mit der Lösung von 6 Thln. Kaliumpermanganat in 200 Thln. Wasser, dampft das Filtrat vom ausgeschiedenen Manganoxyd zur Trockne ein und extrahirt aus dem Rückstand das nicotinsaure Kalium durch Alkohol. Die freie Säure wird durch Ueberführung des Kaliumsalzes in das schwer lösliche Silbersalz und Zerlegung des letzteren durch Schwefelwasserstoff gewonnen (Laiblin). Wasserstoffsuperoxyd erzeugt Oxynicotin: $C^{10}H^{14}N^2O$; hygroskopische, mit Wasserdämpfen nicht flüchtige Krystallmasse, die beim Erhitzen mit Barytwasser auf 140° C. in Nicotin und Nicotol: $C^{10}H^{16}N^2O^2 + H^2O$, ein bei 265 bis 275° C. unter Zersetzung siedendes Oel, übergeht (Pinner). Durch Kochen mit Ferricyankaliumlösung oder mit feuchtem Silberoxyd wird das Nicotin zu Nicotyrin: $C^{10}H^{10}N^2$, oxydirt; einsäurige, flüssige, bei 274° C. siedende Base, deren Jodmethylverbindung von Pictet und Crepieux aus Pyridyl-Pyrrol: $C^5H^4N.C^4H^4N$, synthetisch dargestellt ist.

Wird Nicotin mit wenig Salzsäure vom specif. Gewicht 1,12 gelinde erwärmt, so tritt eine rothbraune Färbung ein, die beim Zumischen von etwas Salpetersäure (specif. Gewicht 1,3) in Violett und später in Orange übergeht. Chlorwasser und Bromwasser trüben die wässerige Lösung des Nicotins nicht. Brom führt in wässeriger oder besser essigsaurer Lösung das Nicotin zunächst in rothgelbe Krystalle von $C^{10}H^{10}Br^2N^2O$, Br^2, HBr über, die durch Ammoniak oder besser durch wässerige schweflige Säure und darauf folgenden Zusatz von Kaliumcarbonat in Dibromcotinin: $C^{10}H^{10}Br^2N^2O$, verwandelt werden. Letzteres krystallisirt aus heissem, stark verdünntem Alkohol in farblosen, bei 125° C. schmelzenden Nadeln. Wird das rothgelbe Perbromid: $C^{10}H^{10}Br^2N^2O$, Br^2, HBr, mit Zinkstaub und verdünnter Salzsäure reducirt, so resultirt, neben etwas Nicotin, Cotinin: $C^{10}H^{12}N^2O$. Durch Ausschütteln der mit Natronlauge stark alkalisch gemachten Flüssigkeit mit Chloroform, Verjagen des Chloroforms aus dem Auszug und Destilliren des Rückstandes im luftverdünnten Raum wird das Cotinin als eine farblose, bei 50° C. schmelzende, bei 330° C. siedende, krystallinische Masse erhalten, die leicht in Wasser und in Alkohol löslich ist (Pinner).

Wird eine Lösung von Nicotin in Bromwasserstoffsäure vier bis fünf Tage lang mit Brom im Wasserbade erhitzt, so scheiden sich schwer lösliche, farblose Krystalle von bromwasserstoffsaurem Bromticonin: $C^{10}H^8Br^2N^2O^2$, HBr, ab. Das Bromticonin: $C^{10}H^8Br^2N^2O^2$, bildet kleine, bei 196° C. schmelzende, körnige Krystalle, die sich kaum in kaltem Wasser, leicht dagegen in Säuren und Aetzalkalien lösen. Durch Kochen mit Aetzbarytlösung zerfällt das Bromticonin in Nicotinsäure (s. S. 1330), Malonsäure und Methylamin (Pinner).

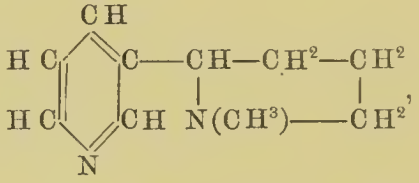
Fügt man zu einer ätherischen Nicotinlösung (1 : 100) ein gleiches Volum ätherischer Jodlösung, so scheidet sich zunächst ein braunrothes, allmälig krystallinisch erstarrendes Oel ab, nach kürzerer oder längerer Zeit krystallisiren jedoch aus der Lösung rubinrothe, durchscheinende, im reflectirten Licht dunkelblau schillernde Nadeln eines Perjodids: $C^{10}H^{14}N^2$, J^2, HJ, — Roussin'sche Krystalle — heraus. Letzteres Verhalten ist charakteristisch für Nicotin; diese Reaction tritt jedoch nicht mehr ein, sobald die Verdünnung 1 : 500 übersteigt.

Wird Nicotin mit rauchender Jodwasserstoffsäure und amorphem Phosphor auf 260 bis 270° C. erhitzt, so resultirt Hydronicotin: $C^{10}H^{16}N^2$, als eine ölige, bei 263 bis 264° C. siedende Base, die in Wasser, Alkohol und Aether in jedem Mengenverhältniss löslich ist (Étard). Durch Reduction

mit Natrium in alkoholischer Lösung wird das Nicotin in Hexahydronicotin: $C^{10}H^{20}N^2$, eine farblose, piperidinartig riechende Base vom Siedep. 245°, verwandelt (Blau).

Mit den Jodiden der Alkoholradicale, und zwar mit 2 Mol. derselben, verbindet sich das Nicotin direct zu krystallinischen Alkylnicotiniumjodiden, aus denen Silberoxyd stark alkalische, nicht flüchtige Ammoniumbasen, Alkylnicotiniumhydroxyde, abscheidet. Durch dieses Verhalten kennzeichnet sich das Nicotin als eine tertiäre Base, und zwar als ein tertiäres Diamin. Unter besonderen Versuchsbedingungen verbindet sich das Nicotin jedoch auch nur mit 1 Mol. Jodalkyl (Pictet). Die Lösungen von neutralem und basischem Bleiacetat, von Kupferacetat, von Kobaltchlorür und von vielen anderen Metallsalzen werden durch Nicotin gefällt. Das Nicotin ist eine starke zweisäurige Base, welche sich mit Säuren zu schwer krystallisirbaren, in Wasser und Alkohol leicht löslichen Salzen verbindet. Beständiger als die einfachen Salze sind die Doppelsalze des Nicotins. Platinchlorid liefert mit Nicotinlösung einen krystallinischen, schwer löslichen Niederschlag: $C^{10}H^{14}N^2$, $2HCl + PtCl^4$; Quecksilberjodid-Jodkalium einen solchen von $C^{10}H^{14}N^2$, $2HJ + HgJ^2$. Auch mit Quecksilberchlorid, Zinkchlorid, Cadmiumchlorid und anderen Chlormetallen liefert das Nicotin krystallisirbare Doppelsalze. Beim Glühen derselben mit Aetzkalk entstehen NH^3, Pyrrol und eine Base $C^{10}H^{11}N$.

Nach A. Pinner ist das Nicotin als ein Abkömmling des Pyrrolidins (s. S. 1336), als Pyridyl-Methyl-Pyrrolidin:



anzusehen.

Saures Nicotintartrat: $C^{10}H^{14}N^2$, $2C^4H^6O^6 + 2H^2O$, ist zu arzneilichen Zwecken empfohlen worden. Zur Darstellung desselben wird Nicotin mit alkoholischer Weinsäurelösung und etwas Aether zusammengebracht und hierauf das ölig ausgeschiedene Tartrat aus wenig heissem Alkohol, nöthigenfalls unter Zusatz von etwas Aether, umkrystallisirt. Farblose, in Wasser sehr leicht lösliche Krystalle.

Salicylsaures Nicotin, unter der Bezeichnung „Eudermol" arzneilich empfohlen, krystallisirt in farblosen, sechsseitigen, bei 117,5° C. schmelzenden Tafeln.

Erkennung des Nicotins in toxikologischen Fällen. Ein besonders charakteristisches und empfindliches Reagens auf Nicotin giebt es ebensowenig wie auf Coniin. Es kennzeichnet sich dasselbe durch seine flüssige Beschaffenheit, seine stark basischen Eigenschaften, sein Verhalten gegen die allgemeinen Alkaloidreagentien, sowie durch seine starke Giftigkeit (tetanische Convulsionen, Lähmung des Gehirns und der Athemmuskeln). Von den allgemeinen Alkaloidreagentien wird es in ungleich grösserer Verdünnung angezeigt als das Coniin; bei Anwendung von $^1/_{10}$ ccm neutraler Lösung durch Platinchlorid noch in einer Verdünnung von 1 : 5000, durch Goldchlorid von 1 : 10000, durch Phosphomolybdänsäure von 1 : 40000, durch Kalium-Wismuthjodid von 1 : 40000, durch Kalium-Quecksilberjodid von 1 : 15000, durch Quecksilberchlorid von 1 : 1000, durch Gerbsäure von 1 : 500, durch Jod-Jodkalium von 1 : 1000 (Dragendorff). Ueber die Untersuchung des Nicotins von Coniin s. dort.

Werden 0,005 bis 0,01 g Nicotin mit einem Tropfen Formaldehydlösung von 30 Proc. zusammengebracht und die Mischung nach mehrstündigem

Stehen mit einem Tropfen concentrirter Salpetersäure versetzt, so tritt nach Schindelmeiser eine intensiv rothe Färbung auf. Auch beim Erhitzen von einem Tropfen Nicotin mit zwei bis drei Tropfen Epichlorhydrin zum Sieden soll nach Melzer eine Rothfärbung auftreten.

Für die Ausmittelung des Nicotins ist die grosse Flüchtigkeit des freien Nicotins, sowie auch die leichte Zersetzlichkeit (Abspaltung von Nicotin) seiner neutralen Salze (das Abdampfen geschehe daher bei möglichst niedriger Temperatur) von Wichtigkeit. Das saure Nicotinsulfat ist beim Eindampfen beständig.

Bestimmung des Nicotins im Tabak (nach Kissling). Der Tabak wird zunächst, wenn er noch unbearbeitet ist, entrippt, dann zerschnitten, hierauf bei 50 bis 60° C. eine bis zwei Stunden lang getrocknet und schliesslich in ein grobes, möglichst gleichmässiges Pulver verwandelt. Der durchschnittliche Wassergehalt des Tabaks beträgt 4 bis 5 Proc. 20 g Tabakpulver werden alsdann in einem Mörser unter Gebrauch von Pistill und Spatel mit 10 ccm verdünnter alkoholischer Natronlösung (6 g Natronhydrat in 40 ccm Wasser gelöst und mit 60 ccm Alkohol von 95 Proc. versetzt) gleichmässig imprägnirt. Hierauf wird der Tabak, der sich nunmehr im Zustande eines mässig feuchten, aber durchaus nicht zusammenbackenden Pulvers befindet, einige Stunden sich selbst überlassen, alsdann in eine passende Hülse aus Fliesspapier geschüttelt und mit Aether in einem geeigneten, mit Rückflusskühler versehenen Extractionsapparat (siehe unter Milch) zwei bis drei Stunden lang extrahirt. Der Tabak muss die Papierhülle möglichst gleichmässig und nicht gar zu locker anfüllen, damit sich bei der Extraction keine Canäle bilden. Der Aether wird sodann von dem erzielten Auszuge abdestillirt, der Destillationsrückstand mit 50 ccm verdünnter Natronlauge (1 : 250) versetzt und im Dampfstrom unter sorgfältiger Vermeidung des Ueberspritzens (vergl. S. 14) der Destillation unterworfen. Nur bei sehr nicotinreichen Tabaken ist es nöthig, etwas mehr als 400 ccm abzudestilliren. Richtet man die Destillation im Wasserdampfstrom so ein, dass nach dem Uebergehen der ersten 100 ccm nur noch 10 bis 15 ccm Flüssigkeit in dem Destillationskolben enthalten sind, so ist fast sämmtliches Nicotin gleich in dem ersten Destillat. Die Menge des Nicotins, welche sich in dem wässerigen Destillat befindet, wird schliesslich durch Titration mit $^1/_{10}$-Normal-Schwefelsäure oder $^1/_{10}$-Normal-Salzsäure, unter Anwendung von Rosolsäure als Indicator (bis die Rothfärbung eben verschwindet), ermittelt. 1 Mol. H^2SO^4 = 98 Gewthle. entspricht 2 Mol. Nicotin = 324 Gewthln., oder 1 Mol. HCl = 36,5 Gewthle. entspricht 1 Mol. Nicotin = 162 Gewthln., oder 1 ccm $^1/_{10}$-Normal-Salzsäure oder -Schwefelsäure entspricht 0,0162 g Nicotin.

Zur Beseitigung der sehr geringen Mengen von Ammoniak, welche sich in obigem Nicotindestillat befinden, führt G. Heut die Titration desselben mit $^1/_{10}$-Normal-Schwefelsäure (4,9 g H^2SO^4 : 1000 ccm) aus, fügt dann noch die gleiche Menge $^1/_{10}$-Normal-Schwefelsäure, wie zur Neutralisation gebraucht wurde, zu und verdampft im Wasserbade zur Trockne. Zu diesem Verdampfungsrückstande, welcher das Nicotin in Gestalt des beständigen sauren Sulfats enthält, setzt man hierauf soviel $^1/_{10}$-Normal-Kalilauge, als der zuletzt zugefügten $^1/_{10}$-Normal-Schwefelsäure entspricht, und verdünnt alsdann diese Lösung des neutralen Nicotinsulfats mit soviel absolutem Alkohol (etwa 100 ccm), dass die Mischung 96 bis 97 Proc. Alkohol enthält. Nach kurzem Stehen wird die Flüssigkeit von dem ungelösten Ammoniumsulfat abfiltrirt, der Rückstand und das Filter mit absolutem Alkohol nachgewaschen und das Filtrat mit alkoholischer $^1/_{10}$-Normal-Kalilauge, unter Anwendung von Rosolsäure als Indicator, bis zur blassen Rosafärbung titrirt. Da Nicotin in

einer alkoholischen Lösung von 96 bis 97 Proc. Alkoholgehalt ohne Einwirkung auf Rosolsäure ist, so entspricht jedes Cubikcentimeter der jetzt verbrauchten $^1/_{10}$-Normal-Kalilauge 0,0162 g Nicotin.

Die Differenz in der direct nach Kissling gefundenen und der nach der von Heut modificirten Methode ermittelten Nicotinmenge ist eine sehr geringe. In der Praxis genügt daher meist die directe Bestimmung nach Kissling.

In noch einfacherer Weise als nach dem Verfahren von Kissling lässt sich das Nicotin im Tabak nach der für die Bestimmung des Coniins in dem *Herba Conii* (s. S. 1375) angegebenen Methode, jedoch unter Anwendung von nur 50 ccm $^1/_{100}$-Normal-Salzsäure zur Ausschüttelung der Aether-Petroleumätherlösung, ermitteln. Ueber die Bestimmung des Nicotins auf polarimetrischem Wege vergl. H. Sinnhold, Archiv der Pharmacie 1898, S. 522. Der Nicotingehalt der Cigarren schwankt zwischen 1 und 3 Proc., der des Cigarettentabaks zwischen 0,8 und 2,9 Proc., der des Pfeifentabaks zwischen 0,52 und 0,86 Proc.

Inactives Nicotin: $C^{10}H^{14}N^2$, entsteht bei 60stündigem Erhitzen einer 10procentigen Lösung von salzsaurem oder schwefelsaurem Nicotin auf 200° C., sowie durch Reduction des Nicotyrins (s. S. 1381). Gleicht dem — Nicotin bis auf das fehlende Drehungsvermögen (A. Pictet).

Metanicotin: $C^{10}H^{14}N^2$. Wird Nicotin mit der doppelten Menge Benzoylchlorid bis zum Sieden erhitzt, so wird Benzoyl-Metanicotin: $C^{10}H^{13}N^2 . C^7H^5O$, gebildet. Letztere Verbindung lässt sich aus der Lösung des Reactionsproducts in Salzsäure von 15 Proc. durch fractionirte Fällung mit Natronlauge als honiggelbes Oel abscheiden. Durch 12- bis 24stündiges Erhitzen mit Salzsäure von 25 Proc. auf 100° resultirt daraus Metanicotinhydrochlorid. Das freie Metanicotin bildet ein farbloses, optisch inactives, bei 275 bis 278° C. siedendes Oel, welches in Wasser sehr leicht löslich ist, durch starke Natronlauge jedoch wieder aus dieser Lösung abgeschieden wird. Es riecht schwächer als Nicotin und ist mit Wasserdämpfen schwer flüchtig. Aus den stark alkalisch gemachten Lösungen seiner Salze wird es von Aether nur langsam extrahirt. Das Goldsalz des Metanicotins: $C^{10}H^{14}N^2$, 2 HCl + 2 $AuCl^3$, bildet tiefgelbe, bei 160° C. schmelzende Prismen. Acetyl-Metanicotin entsteht beim Erhitzen von Nicotin mit Essigsäureanhydrid auf 160 bis 170° C. (Pinner).

Isonicotin: $C^{10}H^{14}N^2$, entsteht durch Reduction des Para-Dipyridyls: $C^{10}H^8N^2$, mittelst Zinn und Salzsäure. Das Para-Dipyridyl entsteht neben Dipyridin: $C^{10}H^{10}N^2$, bei der Einwirkung von Natrium auf Pyridin. Es krystallisirt aus heissem Wasser mit 2 Mol. H^2O; wasserhaltig schmilzt es bei 73° C., wasserfrei bei 114° C. Das Isonicotin bildet eine farblose, krystallinische Masse, welche in reinem Zustande geruchlos ist. Es siedet über 260° C. Es ist sehr hygroskopisch, zeigt stark alkalische Reaction und wirkt ätzend auf die Haut. Seine Giftigkeit ist geringer als die des Nicotins. Durch Kaliumpermanganat wird es zu Isonicotinsäure: $C^5H^4N—CO.OH$ (s. S. 1331), oxydirt (Weidel, Russo).

Nicotidin: $C^{10}H^{14}N^2$, wird durch Reduction von Meta-Dipyridyl: $C^{10}H^8N^2$, erhalten. Letzteres entsteht durch Destillation der Dipyridyldicarbonsäure, dem Oxydationsproduct des Phenanthrolins (s. S. 1356), als eine zerfliessliche, bei 68° C. schmelzende, krystallinische Masse. Das Nicotidin ist ein dickes, hellgelbes, narkotisch riechendes, bei 287 bis 289° C. siedendes Oel, welches leicht in Wasser und Alkohol, schwer in Aether löslich ist. Es besitzt stark alkalische Reaction und stark giftige Eigenschaften (Kraup, Vortmann).

Sparteïn: $C^{15}H^{26}N^2$, welches sich in geringer Menge (0,0004 Proc.) im Besenginster (*Spartium scoparium*) findet (Stenhouse, Mills), wird in ähnlicher Weise wie das Nicotin dargestellt. Es bildet ein farbloses, dickflüssiges, schwach anilinartig riechendes Oel von äusserst bitterem Geschmack. Es ist schwerer als Wasser und siedet im Wasserstoffstrome bei 287 bis 288° C. (nach Bamberger bei 311° C.). In Wasser ist es nur wenig löslich; die Lösung reagirt stark alkalisch. Das Sparteïn ist linksdrehend ($[\alpha]_D = -14{,}6°$). In Benzol und Ligroïn ist es unlöslich. Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat geht es in Ameisensäure, Oxalsäure, eine Pyridincarbonsäure und andere Körper über (Bamberger, Ahrens). Mit Silberoxyd und Wasser vier Stunden lang auf 175° C. erhitzt, geht es in CO^2 und Pyridin über (Peratoner). Bei vorsichtiger Oxydation mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure, und Ausschütteln des Reactionsproductes mit Chloroform, resultirt Oxysparteïn: $C^{15}H^{24}N^2O$; farblose, bei 83,5° C. schmelzende Nadeln, die leicht in Wasser, Alkohol, Aether und Chloroform mit alkalischer Reaction löslich sind. Durch Einwirkung von H^2O^2 geht das Oxysparteïn in zerfliessliches Trioxysparteïn: $C^{15}H^{24}N^2O^3$, über. Wirkt H^2O^2 auf Sparteïn direct ein, so entsteht Dioxysparteïn: $C^{15}H^{26}N^2O^2$, welches aus einem Gemisch von Chloroform und Aether in durchsichtigen, bei 128,5° C. schmelzenden Prismen krystallisirt. Bleibt Oxysparteïn 12 Wochen lang mit einem grossen Ueberschuss von Wasserstoffsuperoxydlösung in Berührung, so wird eine bei 286° C. schmelzende Säure $C^{10}H^{16}NO^2 + 3H^2O$ gebildet, die sich aus Aceton in wasserhellen Krystallen ausscheidet. Dioxysparteïn soll bei fünfstündigem Erhitzen mit starker Salzsäure auf 200° C. in eine ölige Base $C^{15}H^{24}N^2$ verwandelt werden, welche auch durch directe Einwirkung von Chlorkalklösung mit Sparteïn entsteht (Ahrens).

Zinn und Salzsäure reduciren das Sparteïn zu dickflüssigem, bei 281 bis 284° C. siedendem Hydrosparteïn: $C^{15}H^{28}N^2$. Durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure auf 200° C. wird CH^3J und eine bei 276° C. siedende Base: $C^{14}H^{24}N^2$, gebildet (Ahrens). Jod scheidet aus alkoholischer Sparteïnlösung ein in grünen Nadeln krystallisirendes Perjodid: $C^{15}H^{26}N^2$, J^2, HJ, ab. Bei der Destillation mit Aetzkalk liefert das Sparteïn, neben anderen Producten, γ-Picolin: $C^5H^4(CH^3)N$, beim Leiten durch ein roth glühendes Rohr Pyridin, γ-Picolin, Ammoniak, Blausäure, Aethylen, Propylen etc. Die Salze des Sparteïns — dasselbe ist eine zweisäurige Base — zeigen zum Theil nur geringe Krystallisationsfähigkeit. Das Platindoppelsalz: $[C^{15}H^{26}N^2, 2HCl + PtCl^4 + 2H^2O]$, bildet rhombische Krystalle, das Golddoppelsalz: $[C^{15}H^{26}N^2, 2HCl + AuCl^3]$, glänzende Blättchen. Aus dem Verhalten gegen Alkyljodide, von denen nur je ein Molecül addirt wird, geht hervor, dass das Sparteïn ein tertiäres Diamin ist.

Das Sparteïnsulfat: $C^{15}H^{26}N^2$, H^2SO^4, ist gegen Herzleiden arzneilich empfohlen worden. Es bildet durchscheinende, farblose Krystalle, die sich leicht in Wasser mit saurer Reaction lösen. Der Wassergehalt des Sparteïnsulfats ist ein wechselnder; es krystallisirt wasserfrei, mit 3, 5 und 8 Mol. H^2O. Sparteïnhydrojodid: $C^{15}H^{26}N^2$, HJ, krystallisirt in glänzenden, in Wasser nur mässig löslichen Tafeln.

Als Capsicin (?) ist zeitweilig ein flüchtiges, coniinartig riechendes Alkaloid bezeichnet, welches nach Felletar und Thresh im spanischen Pfeffer (*Capsicum annuum* und *C. fastigiatum*) enthalten sein soll. Die Kenntniss dieser Base ist jedoch vorläufig eine sehr lückenhafte. Das Hydrochlorid derselben soll eine krystallinische Masse bilden, deren Lösung durch die allgemeinen Alkaloidreagentien gefällt wird. Froehde'sches Reagens giebt damit keine Reaction (Dragendorff). Nach Th. Pabst ist der bisweilen

in Spuren auftretende alkaloidartige Körper der Früchte von *Capsicum annuum* nicht als normaler Bestandtheil derselben, sondern als ein Zersetzungsproduct, welches erst beim Lagern der Früchte oder bei der Einwirkung chemischer Agentien darauf entsteht, zu betrachten. Vergl. Capsaicin.

Von den sauerstofffreien Basen, welche als Zersetzungsproducte sauerstoffhaltiger Alkaloide auftreten, wie von Piperidin, Jaborin etc., wird später die Rede sein.

Aribin: $C^{23}H^{20}N^4 + 8\,H^2O$, ist in der zum Rothfärben der Wolle benutzten Rinde von *Araribа rubra*, eines brasilianischen, vielleicht den Cinchoneen verwandten Baumes, enthalten (Rieth). Zur Darstellung scheidet man aus dem mit schwefelsäurehaltigem Wasser bereiteten Auszuge, nach annähernder Neutralisation mit Natriumcarbonat, den Farbstoff durch Bleiacetat ab, entbleiet das Filtrat durch Schwefelwasserstoff, übersättigt es hierauf mit Soda und schüttelt es mit Aether aus. Aus der ätherischen Lösung wird alsdann die Base durch Salzsäure als Hydrochlorid abgeschieden, letzteres durch Umkrystallisation und Fällen durch starke Salzsäure gereinigt, schliesslich durch Sodalösung zersetzt und die freie Base durch Aether ausgeschüttelt. Beim Verdunsten der ätherischen Lösung scheidet sich in der Wärme das Aribin in wasserfreien, glänzenden, rhombischen Krystallen: $C^{23}H^{20}N^4$, aus, dagegen bilden sich beim freiwilligen, langsamen Verdunsten wasserhaltige, leicht verwitternde, meist hohle, schmale Prismen: $C^{23}H^{20}N^4 + 8\,H^2O$, die bei 100° C. ihr Krystallwasser verlieren. Das Aribin löst sich kaum in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, weniger leicht in Aether. Es ist eine starke Base, deren Salze meist krystallisirbar sind. Die Lösung des Hydrochlorids wird durch starke Salzsäure und andere Säuren gefällt.

Conessin oder Wrightiin: $C^{12}H^{20}N$ (Polstorff), findet sich in der Rinde und in den Samen (0,6 Proc.) von *Wrightia antidysenterica* (Stenhouse, Haines, Warnecke), sowie in der Rinde (0,13 Proc.) und in den Samen (0,1 Proc.) von *Holarrhena africana* (Polstorff, Schirmer). Zur Darstellung der Base werden die zerkleinerten Materialien wiederholt mit salzsäurehaltigem Wasser ausgezogen, aus den concentrirten Auszügen zunächst durch wenig Ammoniak färbende Substanzen gefällt und hierauf wird durch überschüssiges Ammoniak das Alkaloid selbst abgeschieden. Nach dem Behandeln der essigsauren Lösung mit Thierkohle wird alsdann die Base von Neuem mit Ammoniak gefällt und schliesslich aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Das Conessin bildet zarte, weisse, seideglänzende, bei 121,5° C. schmelzende Nadeln, welche wenig in Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol und Petroleumäther löslich sind. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich ohne Färbung, erwärmt man jedoch die Lösung in acht Tropfen Schwefelsäure auf 90 bis 100° C., so nimmt sie goldgelbe, dann bräunliche und dann smaragdgrüne Farbe an. Nach dem Erkalten tritt auf Zusatz von vier bis fünf Tropfen Wasser eine kornblumenblaue Färbung auf (noch bei $^1/_2$ mg). Die farblose Lösung des Conessins in acht Tropfen concentrirter Schwefelsäure färbt sich auf Zusatz einer Spur Salpetersäure goldgelb und schliesslich vom Rande her smaragdgrün (noch bei $^1/_{10}$ mg). Jodsäure wird von dem Conessin unter Abscheidung von Jod reducirt (Warnecke).

Das salzsaure, schwefelsaure und oxalsaure Conessin, sowie das Gold-, Platin- und Quecksilberchloriddoppelsalz desselben sind krystallisirbar.

Jodsäure oxydirt das Conessin in schwefelsaurer Lösung zu Oxyconessin: $C^{12}H^{21}NO$ (Oxywrightiin) (Warnecke). Letzteres bildet farblose, bei 294° C. schmelzende Nadeln, welche sehr wenig in Wasser, Aether und Petroleumäther löslich sind. Es reagirt stark alkalisch und schmeckt intensiv bitter. In concentrirter Schwefelsäure löst sich das Oxyconessin farblos.

Wird die Lösung mit acht Tropfen concentrirter Schwefelsäure auf 90 bis 100° erwärmt, so nimmt sie gelbe und allmälig violette Farbe an. Durch Zusatz einer Spur concentrirter Salpetersäure wird die Lösung des Oxyconessins in acht Tropfen concentrirter Schwefelsäure goldgelb und dann orangeroth gefärbt. Auch die Salze und Doppelsalze des Oxyconessins sind krystallisirbar. Conessin und Oxyconessin sind tertiäre Basen.

II. Sauerstoffhaltige Alkaloide.

Die sauerstoffhaltigen Pflanzenbasen bilden meist feste, krystallisirbare, nicht unzersetzt flüchtige Körper.

Strychnosbasen.

In den verschiedenen Strychnosarten sind bis jetzt neun Alkaloide aufgefunden worden, das Strychnin: $C^{21}H^{22}N^2O^2$, das Brucin: $C^{23}H^{26}N^2O^4$, das Tubo-Curarin: $C^{19}H^{21}NO^4$, das Curin: $C^{18}H^{19}NO^3$, das Curarin: $C^{19}H^{26}N^2O^2$, das Protocurin: $C^{20}H^{23}NO^3$, das Protocuridin: $C^{19}H^{21}NO^3$, das Protocurarin: $C^{19}H^{25}NO^2$, und das Akazgin.

Strychnin: $C^{21}H^{22}N^2O^2$.

Moleculargewicht: 334.

(In 100 Theilen, C: 75,45; H: 6,59; N: 8,38; O: 9,58.)

Strychninum.

Geschichtliches. Das Strychnin wurde im Jahre 1818 von Pelletier und Caventou in den Ignatiusbohnen, den Samen von *Strychnos Ignatii*, entdeckt. Später wurde es von denselben Forschern in den Samen von *Strychnos nux vomica*, ferner in der von dem gleichen Baume abstammenden, sogenannten falschen Angosturarinde, sowie in dem Schlangenholz (von *Strychnos colubrina*) und in der Wurzelrinde von *Strychnos Tieuté*, bezüglich dem daraus dargestellten Pfeilgift, aufgefunden. Die Zusammensetzung des Strychnins ermittelten Liebig, Regnault, Gerhardt, Nicholson und Abel. Mit der Erforschung seiner Constitution beschäftigten sich Loebisch, Schoop u. A., sowie in jüngster Zeit mit besonderem Erfolg J. Tafel.

Vorkommen. Das Strychnin findet sich meist gemeinsam mit dem Brucin (siehe dort), und zwar gebunden an Aepfelsäure und Kaffeegerbsäure, in den verschiedenen Pflanzentheilen zahlreicher Strychnosarten vor. Die Ignatiusbohnen enthalten meist etwa $1^1/_2$ Proc. Strychnin und etwa $^1/_2$ Proc. Brucin; die Samen der *Strychnos nux vomica*, die Brechnüsse oder Krähenaugen, 0,9 bis 1,9 Proc. Strychnin und 0,7 bis 1,5 Proc. Brucin. Im Mittel beträgt der Alkaloidgehalt (Strychnin + Brucin) der Strychnossamen 2,4 Proc.; das Mengenverhältniss von Brucin: Strychnin schwankt zwischen 62 : 38 und 54 : 46. Die Rinde von *Strychnos nux vomica* enthält 1,6 Proc. (Beckurts), das Holz 0,3 Proc. (Flückiger) Alkaloide; in den Blättern soll nach Hooper nur 0,33 Proc. Brucin und kein Strychnin vorkommen. Bei der Keimung sollen nach Heckel die Alkaloide aus den Strychnossamen verschwinden. Die Wurzel der westafrikanischen *Strychnos Icaja* enthält nur Strychnin und kein Brucin (Heckel, Schlagdenhauffen). Die als Legé oder Dedáng von den Javanesen als Gift und als Arzneimittel angewendete Droge unbekannter Abstammung soll nach Wefers Bettink 12 bis 17 Proc. Strychnin enthalten. Dagegen enthalten die Samen von *Strychnos potatorum*, *Str.*

Brachia, Str. innocua, Str. Pseudo-quina, Str. spinosa, Str. laurina, Str. monosperma und anderen Strychnaceen weder Strychnin, noch Brucin.

Darstellung. Zur Gewinnung des Strychnins dienen fast ausschliesslich die Samen von *Strychnos nux vomica*. Um dieselben zu zerkleinern, werden sie in Anbetracht ihrer zähen, hornartigen Beschaffenheit entweder mit heissem Wasser aufgeweicht und dann zwischen Walzen zerquetscht oder sie werden nach schwachem Rösten geraspelt oder gepulvert. Die auf die eine oder die andere Weise zerkleinerten Brechnüsse werden alsdann dreimal mit etwa der fünffachen Menge Alkohol von 40 Vol.-Proc. ausgekocht, die erzielten Auszüge mit einander gemischt, nach dem Absetzen filtrirt und durch Destillation von Alkohol befreit. Hierauf fügt man unter Umrühren so viel Bleizuckerlösung zu, dass durch weiteren Zusatz kein Niederschlag mehr entsteht, filtrirt alsdann, entfernt das überschüssige Bleiacetat durch Schwefelwasserstoff oder Natriumsulfat, dampft die abermals filtrirte Flüssigkeit auf die Hälfte des Gewichtes der angewendeten Brechnüsse ein und fügt schliesslich Natronlauge oder gebrannte Magnesia bis zur deutlich alkalischen Reaction zu. Nach mehrtägigem Stehen und öfterem Umrühren sammelt man die ausgeschiedenen Basen, wäscht sie mit wenig kaltem Wasser, presst sie aus, trocknet sie und kocht die Masse abermals mit Alkohol von 80 Vol.-Proc. aus. Von den filtrirten, mit einander gemischten Auszügen wird hierauf der grösste Theil des Alkohols abdestillirt und die rückständige Flüssigkeit der Krystallisation überlassen. Es scheidet sich sodann die Hauptmenge des Strychnins aus, während das leichter lösliche Brucin in der Mutterlauge verbleibt. Die ausgeschiedenen Strychninkrystalle werden hierauf gesammelt, mit wenig verdünntem Alkohol (von etwa 40 Vol.-Proc.) nachgewaschen und schliesslich aus kochendem Alkohol von 90 Vol.-Proc. unter Anwendung von etwas Thierkohle umkrystallisirt. Die Mutterlaugen dienen zur Darstellung von Brucin (s. dort).

Eigenschaften. Das Strychnin krystallisirt aus Weingeist in farblosen, wasserfreien, vierseitigen Säulen des rhombischen Systems von 1,359 specif. Gewicht. Beim raschen Verdampfen oder beim schnellen Abkühlen scheidet es sich als ein weisses, körnig krystallinisches Pulver ab. Beim Fällen einer verdünnten salzsauren Lösung mit Ammoniak scheint sich zunächst ein Strychninhydrat abzuscheiden, welches jedoch bald in die wasserfreie Base übergeht. Nur in sehr geringen Mengen lässt es sich ohne Zersetzung schmelzen und sogar zum Theil sublimiren. Der Schmelzpunkt des Strychnins liegt bei 265 bis 266° C. Es löst sich in etwa 6660 Thln. kalten und in etwa 2500 Thln. kochenden Wassers auf zu einer alkalisch reagirenden und stark bitter schmeckenden, äusserst giftig wirkenden Flüssigkeit. Der bittere Geschmack der wässerigen Strychninlösung ist noch in einer Verdünnung von 1 : 670000 deutlich wahrnehmbar. In absolutem Alkohol und in absolutem Aether ist es so gut wie unlöslich. An Alkohol von 90 bis 91 Vol.-Proc. erfordert es bei gewöhnlicher Temperatur 160 Thle., bei Siedehitze 12 Thle. zur Lösung. Am leichtesten löst es sich in Chloroform, bei 15° C. 1 : 6; Amylalkohol löst nur 0,55 Proc., Benzol nur 0,607 Proc., officineller Aether nur 0,08 Proc., Schwefelkohlenstoff nur 0,2 Proc., Glycerin nur 0,33 Proc. (Dragendorff, Crespi). In Aceton, in ätherischen Oelen und in Petroleumäther ist das Strychnin nur sehr wenig löslich. Die alkoholische Lösung desselben lenkt den polarisirten Lichtstrahl nach links ab.

Auf dem Platinblech erhitzt, schmilzt es (gegen 264° C.), entzündet sich dann und verbrennt unter Zurücklassung voluminöser Kohle. Concentrirte Schwefelsäure ist bei gewöhnlicher Temperatur ohne Einwirkung, beim Erwärmen tritt Braunfärbung ein. Wird Strychnin mit concentrirter Schwefel-

säure auf 100° C. erhitzt, so entsteht Strychninsulfosäure: $C^{21}H^{21}N^2O^2(SO^3H)$, als eine amorphe, nicht giftige, in Wasser und in Alkohol schwer lösliche Masse. Bei 150° C. wird Strychnindisulfosäure: $C^{21}H^{20}N^2O^2(SO^3H)^2$, als amorphe, in Wasser leicht lösliche Masse gebildet (Stöhr).

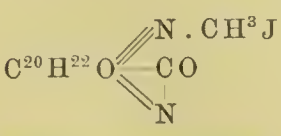
Concentrirte Salpetersäure färbt das Strychnin gelb in Folge der Bildung von Nitrostrychninen. Wird eine alkoholische Lösung von Strychnin oder Strychninnitrat mit nicht zu viel concentrirter Salpetersäure gekocht, so scheidet sich beim Erkalten salpetersaures α-Dinitrostrychnin: $C^{21}H^{20}(NO^2)^2N^2O^2$, HNO^3, als gelbes Pulver aus. Das aus dem Nitrat abgeschiedene α-Dinitrostrychnin: $C^{21}H^{20}(NO^2)^2N^2O^2$, krystallisirt in orangegelben, bei 226° C. schmelzenden Blättchen (Claus, Glassner). Wird Strychnin mit der 40fachen Menge Salpetersäure von 5 Proc. drei Stunden lang gekocht, so scheiden sich gelbe, nadelförmige Krystalle von Kakostrychnin, Nitrat des Dinitrostrychninhydrats: $C^{21}H^{22}N^2O^3(NO^2)^2$, HNO^3, aus. Aus der Lösung in heissem Wasser scheidet Natriumacetat das Dinitrostrychninhydrat: $C^{21}H^{22}N^2O^3(NO^2)^2$, in feinen, schwefelgelben Nadeln ab (Tafel). Die Krystalle des Kakostrychnins lösen sich in alkoholischer Kalilauge mit violetter, in wässeriger Kalilauge mit rother Farbe (Claus). Auch beim Kochen von Strychninsalzlösung mit Kaliumnitrit werden anscheinend gelb und roth gefärbte Nitroderivate des Strychnins (nach Schützenberger Tetra- und Pentaoxystrychnin: $C^{21}H^{28}N^2O^6$ und $C^{21}H^{28}N^2O^7$) gebildet. Durch Lösen von 1 Thl. Strychnin in 5 Thln. rauchender Salpetersäure bei — 10° C., Eingiessen der Lösung in Eiswasser und Zerlegen des ausgeschiedenen Nitrats mit Ammoniak wird ein gegen 205° C. schmelzendes β-Dinitrostrychnin: $C^{21}H^{20}(NO^2)^2N^2O^2$, gebildet, welches aus Alkohol in gelben Prismen krystallisirt (Henriot). Wird Strychninnitrat in die zehnfache Menge rauchender Schwefelsäure allmälig eingetragen, die Lösung nach achttägigem Stehen mit Wasser verdünnt und dann mit Ammoniak gefällt, so entsteht Mononitrostrychnin: $C^{21}H^{21}(NO^2)N^2O^2$, welches aus verdünntem Alkohol in gelben, bei 225° C. schmelzenden Blättchen krystallisirt. Durch Reduction mit Zinn und Salzsäure geht letzteres in Amidostrychnin: $C^{21}H^{21}(NH^2)N^2O^2$, durch einstündiges Erwärmen mit verdünnter Kalilauge im Wasserbade in Xanthostrychnol: $C^{21}H^{21}N^3O^4 + 2H^2O$ (kleine gelbe Säulen), über (Loebisch, Schoop). Wird Strychnin mit der 40 fachen Menge Salpetersäure von 20 Proc. 72 Stunden lang gekocht, so wird neben CO^2, Oxalsäure und Pikrinsäure, Dinitrostrychnolcarbonsäure: $C^9H^4NO^2(NO^2)^2—CO.OH$, gebildet. Letztere krystallisirt in blassgelben Nadeln, die sich bei 300° C. zum Theil in Dinitrostrychnol: $C^9H^5NO^2(NO^2)^2$, verwandeln. Schwer lösliches, schwach gelb gefärbtes Pulver, welches den Charakter einer schwachen Säure besitzt (Tafel).

Wird die Lösung des Strychnins in mässig concentrirter Schwefelsäure mit Substanzen in Berührung gebracht, welche leicht Sauerstoff abgeben, wie z. B. Kaliumdichromat, Chromsäureanhydrid, Kaliumpermanganat, Mangansuperoxyd, Bleisuperoxyd, Ceroxyduloxyd, so entsteht eine sehr charakteristische blauviolette Färbung (s. unten). Beim Kochen mit Salzsäure von 1,12 specif. Gewicht erleidet das Strychnin keine bemerkbare Veränderung, fügt man jedoch der kochenden Flüssigkeit eine Spur Salpetersäure zu, so tritt zunächst eine gelbe, dann eine blutrothe Färbung auf. Wird eine erwärmte Lösung von Strychnin in überschüssiger verdünnter Salzsäure mit einem Körnchen Zink oder Natriumamalgam und nach dem Aufhören der Gasentwickelung mit etwas Eisenchloridlösung versetzt, so tritt eine gelbrothe Färbung auf (Tafel).

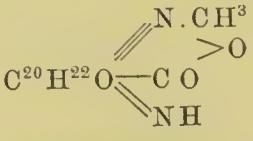
Chlor führt das Strychnin in salzsaurer wässeriger Lösung in Mono-

chlorstrychnin: $C^{21}H^{21}ClN^2O^2$, Dichlorstrychnin: $C^{21}H^{20}Cl^2N^2O^2$, und in Trichlorstrychnin: $C^{21}H^{19}Cl^3N^2O^2$, über. Letztere Verbindung entsteht auch bei der Einwirkung von PCl^5 auf Strychnin. Versetzt man eine salzsaure, wässerige Strychninlösung mit Brom, so entsteht ein harzartiger Niederschlag, während Monobromstrychnin: $C^{21}H^{21}BrN^2O^2$, in Lösung bleibt, welches durch Ammoniak als weisser, aus Alkohol in Tafeln oder Nadeln krystallisirender Niederschlag gefällt wird. Leichter wird letztere Verbindung erhalten durch Einwirkung von 2 Atomen Brom (als Bromwasser) auf eine verdünnte Lösung von 1 Mol. bromwasserstoffsaurem Strychnin und Fällen der hierdurch erzielten farblosen Lösung durch Ammoniak. Das Monobromstrychnin schmilzt bei 222° C. Lässt man unter obigen Bedingungen 6 Atome Brom (als Bromwasser) einwirken, so resultirt ein gelber Niederschlag von Monobromstrychnindibromid: $C^{21}H^{21}BrN^2O^2$, Br^2, dessen alkoholische Lösung beim Verdunsten farblose Krystalle von bromwasserstoffsaurem Monobromstrychnin: $C^{21}H^{21}BrN^2O^2$, HBr, liefert (Beckurts). Beim Zusammenreiben von Strychnin mit Jod entsteht eine rothbraune Masse, die aus einem Gemisch von jodwasserstoffsaurem Strychnin und Strychninperjodid zu bestehen scheint. Das Strychninperjodid: $C^{21}H^{22}N^2O^2$, J^2, HJ, wird in violett gefärbten, säulenförmigen Krystallen erhalten, wenn man den durch Jod-Jodkaliumlösung oder Jodlösung in Strychninsulfatlösung entstehenden Niederschlag in Alkohol löst und die Lösung verdunsten lässt. Unter dem Polarisationsmikroskop zeigen diese Krystalle bei verticaler Stellung ihrer Axe zur Polarisationsebene fast weisse Farbe, dagegen erscheinen sie fast schwarz gefärbt, wenn ihre Längsaxe parallel mit der Polarisationsebene liegt (Herapath, Jörgensen).

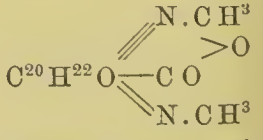
In seinem Verhalten gegen Alkyljodide charakterisirt sich das Strychnin als ein tertiäres Monamin. Jodmethyl verbindet sich damit bei 100° C. zu krystallisirbarem Strychninmethylammoniumjodid: $C^{21}H^{22}N^2O^2.CH^3J$, aus welchem durch Silberoxyd das leicht lösliche, nicht krystallisirende Strychninmethylammoniumhydroxyd: $C^{21}H^{22}N^2O^2.CH^3.OH$, gebildet wird. Lässt man dieses stark alkalisch reagirende Liquidum fünf Tage lang stehen, so resultiren beim Eindampfen glänzende Krystalle von Methylstrychnin: $C^{21}H^{21}(CH^3)N^2O^2 + 5H^2O$, oder $C^{21}H^{23}(CH^3)N^2O^3 + 4H^2O$. Letzteres ist in Wasser leicht löslich, schmeckt nicht bitter, wirkt aber ähnlich wie Strychnin. Löst man dasselbe in verdünnter Schwefelsäure und setzt sofort etwas Kaliumdichromat zu, so entsteht ein rothbrauner Niederschlag. In seinen sonstigen Reactionen gleicht das Methylstrychnin der Strychninsäure (s. unten). Durch Kochen mit Methylalkohol und Jodmethyl am Rückflusskühler geht es in Methylstrychninmethyljodid: $C^{21}H^{21}(CH^3)N^2O^2.CH^3J$, über, welches beim Erwärmen mit feuchtem Silberoxyd in das in heissem Wasser und in Alkohol leicht lösliche Dimethylstrychnin: $C^{21}H^{20}(CH^3)^2N^2O^2 + 7H^2O$, oder $C^{21}H^{22}(CH^3)^2N^2O^3 + 6H^2O$, verwandelt wird. Jodmethyl führt das Dimethylstrychnin in Dimethylstrychninmethyljodid: $C^{21}H^{20}(CH^3)^2N^2O^2.CH^3J$, über, aus welchem Trimethylstrychnin jedoch nicht zu erhalten ist (Tafel). Das Methyl- und das Dimethylstrychnin werden von Tafel als betaïnartige Verbindungen aufgefasst:



Strychninmethyljodid



Methylstrychnin

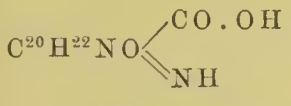


Dimethylstrychnin.

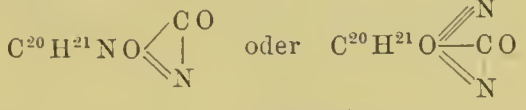
Beim Erhitzen des Strychnins mit Kalihydrat werden neben geringen Mengen von Indol: C^8H^7N, Chinolin und verwandte Basen gebildet. Durch

Erhitzen von Strychnin mit Natronkalk entstehen β-Methylpyridin: $C^5H^4(CH^3)N$, Skatol: C^9H^9N, und Carbazol: $C^{12}H^9N$ (s. S. 1118). Wird Strychnin mit Aetzkalk geglüht, so entstehen β-Methylpyridin: $C^5H^4(CH^3)N$, Skatol: C^9H^9N, Ammoniak, Aethylamin, Wasserstoff, Aethylen und wahrscheinlich β-Aethylpyridin: $C^5H^4(C^2H^5)N$. Bei der trockenen Destillation des Strychnins entweichen Wasserstoff, Ammoniak, Aethylen, Acetylen und wenig Carbazol: $C^{12}H^9N$. Beim Erhitzen von 1 Thl. Strychnin mit 10 Thln. Zinkstaub bis zur Schmelzhitze des Bleies wird unter Wasserstoffentwickelung eine gelbe, ölige Verbindung $C^{21}H^{22}N^2O$ gebildet, bei Rothgluth entstehen dagegen Wasserstoff, Ammoniak, Aethylen, Acetylen und Carbazol: $C^{12}H^9N$ (Loebisch, Schoop, Stoehr).

Wird das Strychnin (10 g) mit einer Lösung von Natrium (1 g) in absolutem Alkohol (10 ccm) 12 Stunden lang im Wasserbade auf 50 bis 55° C. erwärmt und hierauf der Alkohol nach Zusatz von Wasser (200 g) verjagt, so scheidet sich aus der vom unveränderten Strychnin abfiltrirten Flüssigkeit, nach Zusatz von Essigsäure bis zur sauren Reaction, Strychninsäure (Strychnol): $C^{21}H^{24}N^2O^3 + 4\,H^2O$, in mikroskopischen Krystallen aus. Das Strychnol ist schwer löslich in Wasser und in Alkohol, leicht löslich in Kalilauge; es liefert mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure direct keine Strychninreaction. Wird das Strychnol dagegen mit verdünnter Kaliumdichromatlösung übergossen und dann verdünnte Schwefelsäure zugetropft, so tritt eine intensiv braunrothe Färbung auf. Löst man das Strychnol zunächst in einem Tropfen verdünnter Schwefelsäure, erwärmt hierauf, fügt dann concentrirte Schwefelsäure und nach dem Erkalten ein Körnchen Kaliumdichromat zu, so tritt die blauviolette Strychninreaction ein. Nach dem Lösen in verdünnter Salpetersäure ruft concentrirte Schwefelsäure eine Rothfärbung hervor. Beim Erhitzen auf 190° C. im Wasserstoffstrome oder bei längerer Berührung mit verdünnten Säuren geht die Strychninsäure (Strychnol) wieder in Strychnin über (Loebisch, Schoop, Tafel):



Strychninsäure



Strychnin.

Durch 40stündiges Erhitzen mit gesättigter Barythydratlösung auf 130 bis 140° C. geht das Strychnin in die der Strychninsäure in dem Aeusseren und in den Reactionen sehr ähnliche Isostrychninsäure (Dihydrostrychnin): $C^{21}H^{24}N^2O^3$, H^2O, über, die sich jedoch nicht wieder in Strychnin verwandeln lässt (Gal, Étard, Tafel).

Wird alkoholische Strychninlösung mit gelbem Schwefelammonium versetzt, oder bei Luftzutritt mit Schwefelwasserstoff gesättigt, so scheiden sich allmälig gelbrothe, nadelförmige Krystalle der Verbindung $C^{21}H^{22}N^2O^2 . H^2S^6$ ab (A. W. Hofmann, E. Schmidt).

Wird die Lösung eines Strychninsalzes mit Kaliumpermanganatlösung in der Kälte bis zur Rothfärbung versetzt, so entsteht nach Henriot eine amorphe, in Wasser unlösliche, in Alkohol lösliche Säure $C^{11}H^{11}NO^3 + H^2O$. Durch Chromsäure und Schwefelsäure wird das Strychnin zu einer Säure der Formel $C^{16}H^{18}N^2O^4 + 2\,H^2O$ oxydirt. Letztere bildet glänzende Krystalle, die bei 105° C. wasserfrei werden und dann bei 263 bis 264° C. schmelzen (Hanssen).

Desoxystrychnin: $C^{21}H^{26}N^2O + 3\,H^2O$, wird gebildet bei 18stündigem Kochen von Strychnin (50 g) mit rothem Phosphor (35 g) und Jodwasserstoffsäure von 1,98 specif. Gewicht (300 g), und schliesslichem Abdestilliren der Jod-

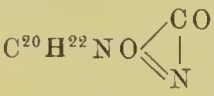
wasserstoffsäure im Vacuum. Dem Rückstand wird alsdann das Desoxystrychninhydrojodid durch siedendes Wasser entzogen und aus dieser Lösung die Base durch Natronlauge abgeschieden. Giftiges Krystallpulver, welches in Wasser fast unlöslich, leicht löslich aber in Alkohol ist. Mit Schwefelsäure und Kaliumdichromat liefert es eine blauviolette Färbung. Wasserfrei schmilzt es bei 172° C. Durch Reduction mit Natrium in siedender Amylalkohollösung geht das Desoxystrychnin in Strychnolin: $C^{21}H^{26}N^2 + H^2O$, über. Kleine, bei 175 bis 178° C. schmelzende Nadeln, die fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol sind. Kaliumdichromat- und Eisenchloridlösung färben die Lösung des Strychnins in verdünnten Säuren fuchsinroth.

Wird das Desoxystrychnin der elektrolytischen Reduction unterworfen, so wird es in Dihydrostrychnolin: $C^{21}H^{28}N^2$, verwandelt. Farblose, bei 129° C. schmelzende Prismen, schwer löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Giebt ähnliche Reactionen wie das Strychnolin.

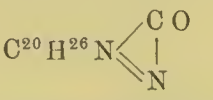
Tetrahydrostrychnin: $C^{21}H^{26}N^2O^2$, wird neben Strychnidin: $C^{21}H^{24}N^2O$, bei der elektrolytischen Reduction von Strychnin in stark schwefelsaurer Lösung gebildet. Die Trennung dieser Basen geschieht durch warmes Wasser, in welchem das Tetrahydrostrychnin löslich, das Strychnidin fast unlöslich ist. Das Tetrahydrostrychnin krystallisirt aus Alkohol mit 1 Mol. $C^2H^5.OH$ in farblosen Prismen, die alkoholfrei bei 202° C. schmelzen. Das Strychnidin bildet farblose, bei 250,5° C. schmelzende Nadeln.

Tetrahydrostrychnin und Strychnidin sind starke Krampfgifte. Mit Schwefelsäure und Kaliumdichromat geben sie keine Strychninreaction. Eisenchlorid-, Kaliumdichromat- und Wasserstoffsuperoxydlösung rufen in der Lösung in verdünnten Säuren intensive Rothfärbung, besonders beim Strychnidin, hervor. Verdünntes Bromwasser färbt die verdünnte Lösung jener Basen in Salzsäure roth bis violett. Beim Erwärmen mit $POCl^3$ geht Tetrahydrostrychnin in Strychnidin über.

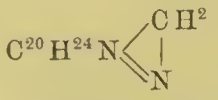
Nachstehende Formeln illustriren nach Tafel die Beziehungen der vorstehenden Reductionsproducte zum Strychnin:



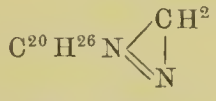
Strychnin



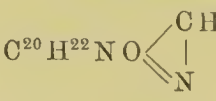
Desoxystrychnin



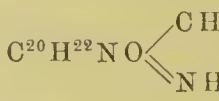
Strychnolin



Dihydrostrychnolin



Strychnidin



Tetrahydrostrychnin.

Das Strychnin findet als solches und in Gestalt seiner Salze eine beschränkte arzneiliche Anwendung; wegen seiner Giftigkeit dient es zum Tödten schädlicher Thiere.

Prüfung. Das Strychnin bilde farblose, lockere, beim Erhitzen auf dem Platinblech ohne Rückstand verbrennbare Krystalle, welche sich in kochendem Wasser und in Alkohol, sowie in verdünnten Säuren klar lösen. Reine concentrirte Schwefelsäure färbe die Strychninkrystalle, selbst auch nach längerem Stehen, nicht. Salpetersäure von 25 Proc. HNO^3 werde beim Zusammenbringen mit zerriebenem Strychnin gar nicht oder doch nur schwach blassröthlich gefärbt: Brucin —.

Erkennung des Strychnins in toxikologischen Fällen. Das Strychnin ist eines der heftigst wirkenden Pflanzengifte: Starrkrampf hervorrufend —. Dasselbe widersteht der Fäulniss im hohen Grade. Die allgemeinen Alkaloidreagentien zeigen nachstehende Mengen von Strychnin noch durch

eintretende Trübungen an: Phosphomolybdänsäure 0,0001 g, Pikrinsäure 0,00005 g, Gerbsäure 0,00004 g, Quecksilberjodid-Jodkalium 0,000006, Wismuthjodid-Jodkalium 0,00002 g, Platinchlorid 0,001 g, Goldchlorid 0,0001 g, Jod-Jodkalium 0,00002 g (Dragendorff).

Das Strychnin kennzeichnet sich zunächst durch seinen überaus bitteren Geschmack (noch in einer Verdünnung von 1 : 670000 wahrnehmbar), sowie durch seine starke Giftigkeit (durch subcutane Injection bei einem kleinen Thier [Frosch] zu constatiren). Zu seiner weiteren Charakterisirung dient in erster Linie sein Verhalten gegen Schwefelsäure und oxydirende Verbindungen. Zu diesem Zweck löst man eine Spur des zunächst möglichst gereinigten (s. S. 1365) Strychnins durch Verreiben mit einem Glasstab auf einem Porcellanschälchen in wenig concentrirter Schwefelsäure (5 Thle. reine concentrirte Schwefelsäure mit 1 Thl. Wasser verdünnt), breitet die Lösung über das Porcellan gleichmässig in sehr dünner Schicht aus und schiebt alsdann ein kleines Körnchen Kaliumdichromat mittelst eines Glasstabes darauf rasch hin und her (Otto). Bei Gegenwart noch von 0,001 mg Strychnin beobachtet man an den Stellen, welche mit dem Kaliumdichromat in Berührung kamen, intensiv blaue oder blauviolette Streifen, welche alsbald in Roth und endlich in ein schmutziges Grün übergehen. An Stelle des Kaliumdichromats kann bei letzterer Reaction auch eine geringe Menge trockenen Chromsäureanhydrids oder Kaliumpermanganats (Lefort) oder Ceroxydul-oxyds (Sonnenschein) zur Anwendung gelangen [1]).

Besonders schön wird nach Otto die obige Reaction erhalten, wenn man den nach dem Verdunsten der ätherischen oder alkoholischen Strychninlösung verbleibenden Rückstand in einem Schälchen mit wenig Kaliumdichromatlösung, die bis zur citronengelben Farbe verdünnt ist, übergiesst. Verbreitet man alsdann die Lösung durch Neigen des Schälchens über den Verdampfungsrückstand, so verwandelt sich allmälig das Strychnin in chromsaures Salz. Giesst man hierauf nach einigen Minuten die Flüssigkeit ab und spült das Schälchen vorsichtig mit wenig Wasser nach, so wird der gelbe Anflug von Strychninchromat sichtbar. Bringt man eine Spur dieses noch feuchten Anfluges (einzelne noch zurückbleibende Tropfen von Flüssigkeit sind vorsichtig durch Fliesspapier wegzunehmen) mittelst eines Glasstabes derartig mit reiner concentrirter Schwefelsäure, welche in dünner Schicht in einem Porcellanschälchen ausgebreitet ist, in Berührung, dass man den Glasstab mit dem anhaftenden Strychninchromat durch die Säure hindurchzieht, so beobachtet man die charakteristischen blauen oder blauvioletten Streifen. Stehen etwas grössere Mengen von Strychnin zu Gebot, so kann man es auch in schwefelsäurehaltigem Wasser lösen und die Lösung mit Kaliumdichromatlösung versetzen. Es scheiden sich dann sofort goldgelbe Nadeln von Strychninchromat aus, die sich in concentrirter Schwefelsäure mit blauvioletter Farbe lösen.

Vanadinschwefelsäure (s. S. 1368) färbt sich mit Strychnin zunächst violettblau, dann blauviolett, dann violett und schliesslich zinnoberroth. Fügt man der roth gefärbten Mischung etwas Wasser zu, so tritt eine Rosafärbung ein, die längere Zeit bestehen bleibt (noch mit 0,001 mg Strychnin nach Dragendorff).

Ueber den Nachweis von Strychnin neben Brucin, bezüglich deren Trennung s. S. 1402. Ueber das Verhalten des Strychnins bei der Vitali'schen Reaction s. Atropin.

[1]) Acetanilid liefert unter diesen Bedingungen eine purpurrothe (nicht blaue oder blauviolette) Färbung. Acetanilid wird ferner der sauren Lösung durch Aether entzogen, Strychnin dagegen nicht.

Das Curarin giebt mit Schwefelsäure und Kaliumdichromat eine ähnliche Reaction wie das Strychnin. Es wird bei der Ausmittelung jedoch bereits vom Strychnin getrennt (s. S. 1366) und unterscheidet sich ferner auch durch sein Verhalten gegen Schwefelsäure, Salpetersäure etc. (s. dort).

Nachweis des Strychnins (*Nux vomica*) im Bier. 1 bis 2 Liter des zu prüfenden Bieres werden zur Aufnahme des Strychnins mit etwa 50 g reiner Thierkohle 12 bis 24 Stunden digerirt, hierauf wird die Kohle abfiltrirt, mit kaltem Wasser ausgewaschen und mit Alkohol ausgekocht. Die alkoholischen Auszüge werden alsdann verdunstet, der Rückstand in Chloroform gelöst, die Lösung nach der Filtration abermals verdampft und schliesslich der Rückstand auf Strychnin, wie oben erörtert, geprüft.

Auch durch Prüfung des nach dem Eindampfen resultirenden Bierextractes nach dem Verfahren von Stas-Otto (s. S. 1365) lässt sich der Nachweis des Strychnins und eventuell auch des Brucins (s. dort) führen.

I. Zur Bestimmung von Strychnin und Brucin im *Extractum Strychni*, welches normal 18 bis 19 Proc. davon enthält, löst man 1 g des fein gepulverten Extractes in einer Flasche von etwa 100 ccm Inhalt in 5 g Wasser und 5 g absolutem Alkohol. Hierauf werden 50 g Aether und 20 g Chloroform zugesetzt und die Mischung kräftig geschüttelt. Alsdann fügt man 10 ccm Natriumcarbonatlösung (1 : 3) zu und schüttelt die Mischung von Neuem fünf Minuten lang kräftig um. Nachdem die Mischung eine Stunde lang, unter zeitweiligem Umschütteln, gestanden hat, werden 50 g der vollständig klaren Aetherlösung durch ein trockenes, gut bedecktes Filter in ein Kölbchen filtrirt und etwa die Hälfte davon (zur Verjagung von Ammoniakspuren) abdestillirt. Die verbleibende Chloroformätherlösung bringt man hierauf in einen Scheidetrichter, spült das Kölbchen noch dreimal mit je 5 ccm eines Gemisches aus 3 Thln. Aether und 1 Thl. Chloroform nach und schüttelt dann die vereinigten Flüssigkeiten mit 50 ccm $^1/_{100}$-Normal-Salzsäure tüchtig durch. Nach vollständiger Klärung, nöthigenfalls nach Zusatz von noch so viel Aether, dass die Chloroform-Aetherlösung auf der sauren Flüssigkeit schwimmt, filtrirt man letztere durch ein kleines, mit Wasser angefeuchtetes Filter in eine etwa 200 ccm fassende Flasche aus weissem Glase. Hierauf schüttelt man die Chloroform-Aetherlösung noch dreimal mit je 10 ccm Wasser aus, filtrirt auch diese Auszüge durch dasselbe Filter, wäscht letzteres noch mit Wasser nach und verdünnt die gesammte Flüssigkeit (= 0,666 g *Extractum Strychni*) mit Wasser auf etwa 100 ccm. Nach Zusatz von so viel Aether, dass die Schicht des letzteren etwa die Höhe von 1 cm erreicht, und von fünf Tropfen Jodeosinlösung (1 : 500, vergl. S. 1155) titrirt man den Säureüberschuss mit $^1/_{100}$-Normal-Kalilauge zurück. Zu diesem Zweck fügt man zunächst je 1 ccm hiervon auf einmal zu und schüttelt den Inhalt der verschlossenen Flasche alsdann jedesmal stark durch. Sobald die $^1/_{100}$-Normal-Kalilauge sich im Ueberschuss befindet, geht das Jodeosin mit rosenrother Farbe in die wässerige Flüssigkeit, wogegen vorher letztere vollständig farblos erscheint. Hierauf giebt man der Mischung noch 1 ccm $^1/_{100}$-Normal-Salzsäure zu und schüttelt die Mischung tüchtig durch. Nachdem hierdurch wieder Entfärbung der wässerigen Schicht eingetreten, fügt man unter Umschütteln von Neuem $^1/_{100}$-Normal-Kalilauge ($^1/_{10}$ ccm auf einmal) bis zum Wiedereintritt der Rosafärbung zu. Zur Erkennung der Endreaction betrachte man die Flüssigkeit gegen einen weissen Untergrund, die Aetherschicht mit einem schwarzen Papiere einhüllend. Zieht man die Zahl der zur Rücktitration verbrauchten Cubikcentimeter $^1/_{100}$-Normal-Kalilauge von 51 ab, so ergiebt sich die Anzahl von Cubikcentimetern $^1/_{100}$-Normal-Salzsäure, welche zur Sättigung der in 0,666 g des Extractes ent-

haltenen Alkaloide erforderlich war. 1 ccm $^1/_{100}$-Normal-Salzsäure = 0,00364 g Alkaloid (Strychnin und Brucin, zu gleichen Theilen gerechnet). Nach der *Pharmacop. germ. Ed. IV* sollen hierzu wenigstens 32 ccm $^1/_{100}$-Normal-Salzsäure erforderlich sein, entsprechend 0,11648 g (32 × 0,00364) oder 17,5 Proc. Alkaloid:

$$0{,}666 : 0{,}11648 = 100 : x; \quad x = 17{,}5.$$

Die Einstellung der $^1/_{100}$-Normal-Kalilauge gegen die $^1/_{100}$-Normal-Salzsäure hat unter den gleichen Versuchsbedingungen (Jodeosin als Indicator) zu geschehen, unter denen die Titration zur Ausführung gelangt (s. oben).

Zur Bestimmung des Strychnins und Brucins in dem *Semen Strychni* bringt man 15 g des möglichst feinen, zuvor bei 100° getrockneten Pulvers in eine 250 ccm fassende Flasche, fügt 100 g Aether und 50 g Chloroform, und nach dem Umschütteln 10 ccm Natronlauge von 10 Proc. zu. Hierauf lässt man die Masse unter häufigem Umschütteln drei Stunden lang stehen, versetzt dann die Mischung noch mit 15 ccm oder nöthigenfalls so viel Wasser, bis sich das Brechnusspulver beim kräftigen Umschütteln zusammenballt und die darüber stehende Chloroform-Aetherlösung sich vollkommen klärt. Nach einstündigem Stehen filtrirt man dann 100 g von der klaren Chloroform-Aetherlösung (= 10 g *Semen Strychni*) durch ein trockenes, gut bedecktes Filter in ein Kölbchen und destillirt etwa die Hälfte davon ab. Die verbleibende Chloroform-Aetherlösung bringt man hierauf in einen Scheidetrichter, spült das Kölbchen noch dreimal mit je 5 ccm Chloroform-Aether (1 : 3) nach und schüttelt dann die vereinigten Flüssigkeiten mit 10 ccm $^1/_{10}$-Normal-Salzsäure tüchtig durch. Nach vollständiger Klärung, nöthigenfalls nach Zusatz von noch so viel Aether, dass die Chloroform-Aetherlösung auf der sauren Flüssigkeit schwimmt, filtrirt man letztere durch ein kleines, mit Wasser angefeuchtetes Filter in einen Kolben von 100 ccm. Hierauf schüttelt man die Chloroform-Aetherlösung noch dreimal mit je 10 ccm Wasser aus, filtrirt auch diese Auszüge durch dasselbe Filter, wäscht letzteres noch mit Wasser nach und verdünnt die gesammte Flüssigkeit mit Wasser zu 100 ccm. Von dieser Lösung misst man schliesslich 50 ccm (= 5 g *Semen Strychni*) ab und ermittelt, nach vorhergegangener Verdünnung mit 50 ccm Wasser, den Säureüberschuss durch Titration mit $^1/_{100}$-Normal-Kalilauge, unter Anwendung von Jodeosin als Indicator (s. oben *Extract. Strychni*).

Nach der *Pharmacop. germ. Ed. IV* sollen unter obigen Bedingungen 34,4 ccm $^1/_{100}$-Normal-Salzsäure zur Sättigung der vorhandenen Alkaloide erforderlich sein, entsprechend 0,1252 g (34,4 × 0,00364) oder 2,5 Proc. Alkaloid:

$$5{,}0 : 0{,}1252 = 100 : x; \quad x = 2{,}5.$$

Zur Bestimmung des Strychnins und Brucins in der *Tinctura Strychni* dampft man 50 g davon im Wasserbade bis auf 10 g ein, bringt diesen Rückstand, unter Nachspülen mit 5 g absolutem Alkohol, in eine Flasche von etwa 100 ccm Inhalt und verfährt dann genau so mit dieser Flüssigkeit, wie bei *Extractum Strychni* oben angegeben ist. Nach der *Pharmacop. germ. Ed. IV* sollen zur Sättigung der in 33,3 g *Tinctura Strychni* enthaltenen Alkaloide 23 ccm $^1/_{100}$-Normal-Salzsäure erforderlich sein, entsprechend einem Alkaloidgehalte von 0,25 Proc.

Ueber eine eventuelle Trennung des Strychnins vom Brucin s. S. 1401 u. f.

Salze des Strychnins.

Das Strychnin ist eine starke, einsäurige Base, welche sich leicht mit Säuren zu meist gut krystallisirenden, intensiv bitter schmeckenden, stark

giftig wirkenden Salzen vereinigt. Die meisten Schwermetalle werden durch Strychnin aus ihren Salzlösungen als Hydroxyde oder Oxyde abgeschieden, bisweilen unter gleichzeitiger Bildung von Doppelsalzen. Die Strychninsalze wirken wegen ihrer leichteren Löslichkeit in Wasser fast noch heftiger giftig als das Strychnin selbst. Die in Wasser leicht löslichen Salze werden durch Neutralisation der betreffenden, zuvor mit Wasser verdünnten Säuren mit gepulvertem Strychnin erhalten, die in Wasser schwer oder unlöslichen durch doppelte Umsetzung gewonnen. Aetzende und kohlensaure Alkalien scheiden das Strychnin aus seinen Salzlösungen zunächst als milchig trüben, fein vertheilten Niederschlag ab, der erst nach einiger Zeit sich in feine, dicht gruppirte Nadeln verwandelt. In einem Ueberschuss des Fällungsmittels ist das Strychnin nicht erheblich löslich. Alkalicarbonate scheiden aus verdünnten, etwas freie Säure enthaltenden Strychninsalzlösungen zunächst kein Strychnin ab. Erst bei längerem Stehen oder beim Erwärmen findet in Folge des Entweichens des lösend wirkenden Kohlensäureanhydrids die Abscheidung von Strychnin statt.

Strychninnitrat: $C^{21}H^{22}N^2O^2$, HNO^3.

Moleculargewicht: 397.

(In 100 Theilen, $C^{21}H^{22}N^2O^2$: 84,13; HNO^3: 15,87.)

Strychninum nitricum.

Darstellung. 10 Thle. fein gepulverten, reinen Strychnins werden mit 60 Thln. kochenden Wassers übergossen und zu der Mischung allmälig so viel (7,5 Thle.) reiner Salpetersäure von 25 Proc. HNO^3, die zuvor mit der gleichen Gewichtsmenge Wasser verdünnt war, zugefügt, dass die Flüssigkeit neutral reagirt und alles Strychnin gelöst wird. Ein Ueberschuss von Salpetersäure ist zu vermeiden. Beim langsamen Erkalten der eventuell filtrirten Flüssigkeit scheidet sich das Strychninnitrat in nadelförmigen Krystallen aus. Die Mutterlauge davon liefert bei vorsichtigem Eindampfen eine weitere Krystallisation.

Eigenschaften. Das Strychninnitrat bildet farblose, geruchlose, seidenglänzende, luftbeständige Nadeln von intensiv bitterem Geschmack. Sie lösen sich in 80 bis 90 Thln. kalten und in 3 Thln. kochenden Wassers, sowie in 70 Thln. kalten und in 5 Thln. siedenden Alkohols von 90 Proc. Leichter ist es in verdünntem Alkohol löslich, unlöslich dagegen in Aether und in Schwefelkohlenstoff. Die Lösungen des Strychninnitrats zeigen neutrale Reaction. Beim Erhitzen färbt es sich schon wenig über 100° C. gelb, stärker erhitzt, verpufft es unter Zurücklassung von Kohle. Kocht man die wässerige Lösung des Strychninnitrats mit etwas Salzsäure, so tritt eine intensive Rothfärbung ein. Schüttelt man das Strychninnitrat mit concentrirter Schwefelsäure an und überschichtet die Mischung dann mit Eisenvitriollösung, so tritt nicht die für die Nitrate charakteristische braune Zone auf, da unter diesen Bedingungen die Salpetersäure zur Bildung von Nitrostrychnin Verwendung findet. Zum Nachweis der Salpetersäure ist das Strychninnitrat daher zuvor mit Natronlauge zu zerlegen und dann das Filtrat zur Reaction zu verwenden.

Das Strychninnitrat ist das arzneilich und technisch am meisten verwendete Strychninsalz.

Prüfung. Die Reinheit des Strychninnitrats ergiebt sich durch sein Aeusseres, die vollständige Verbrennlichkeit, sowie das unter Strychnin angegebene Verhalten gegen Schwefelsäure und Salpetersäure.

Strychninsulfat: $(C^{21}H^{22}N^2O^2)^2H^2SO^4 + 6H^2O$, krystallisirt in farblosen Quadratoctaëdern, die sich in etwa 50 Thln. kalten Wassers lösen. Das saure Strychninsulfat: $C^{21}H^{22}N^2O^2, H^2SO^4 + 2H^2O$, bildet nadelförmige, sauer reagirende Krystalle, welche durch Schwefelsäure aus der wässerigen Lösung ausgefällt werden.

Das salzsaure Strychnin: $C^{21}H^{22}N^2O^2, HCl$, krystallisirt mit 1 und 2 Mol. Krystallwasser in seideglänzenden, in etwa 50 Thln. kalten Wassers löslichen Nadeln. Das bromwasserstoffsaure Strychnin: $C^{21}H^{22}N^2O^2, HBr + H^2O$, bildet nadelförmige, in Wasser schwer lösliche Krystalle. Das jodwasserstoffsaure Strychnin: $C^{21}H^{22}N^2O^2, HJ + H^2O$, wird aus der Lösung von Strychninsalzen durch Jodkalium als dichter, krystallinischer Niederschlag gefällt, der durch Umkrystallisation aus Weingeist in glänzende, vierseitige Nadeln verwandelt werden kann.

Saures Strychninphosphat: $C^{21}H^{22}N^2O^2, H^3PO^4 + 2H^2O$, durch Digeriren von Strychnin mit mässig verdünnter Phosphorsäure darstellbar, bildet leicht lösliche (1 : 6), sauer reagirende Nadeln.

Strychnindichromat: $(C^{21}H^{22}N^2O^2)^2H^2Cr^2O^7$, scheidet sich aus den Lösungen der Strychninsalze auf Zusatz von Kaliumdichromat als ein gelbbrauner, krystallinischer Niederschlag ab, welcher durch Umkrystallisation aus kochendem Wasser in orangegelbe, glänzende Nadeln, durch Umkrystallisation aus heisser Essigsäure in rothgelbe Würfel oder Octaëder übergeführt werden kann. Bei längerer Aufbewahrung, schneller im Licht, nimmt es eine braune Farbe an. Das Strychnindichromat löst sich bei 18° C. in 1815, bei 100° C. in 243 Thln. Wasser. Strychninchromat: $(C^{21}H^{22}N^2O^2)^2H^2CrO^4$, durch Fällung von Strychninsalzlösung mit Kaliumchromat darstellbar, bildet orangegelbe Nadeln, welche sich in 469 Thln. kalten und in 171 Thln. siedenden Wassers lösen (Ditzler).

Das Strychnin-Goldchlorid: $C^{21}H^{22}N^2O^2, HCl + AuCl^3$, und das Strychnin-Platinchlorid: $(C^{21}H^{22}N^2O^2, HCl)^2 + PtCl^4$, bilden gelbe, in Wasser schwer lösliche Niederschläge.

Das Strychninacetat ist nur wenig beständig. Das Strychniutartrat: $(C^{21}H^{22}N^2O^2)^2C^4H^6O^6 + 4H^2O$, krystallisirt in glänzenden, leicht verwitternden, in Wasser und in Weingeist leicht löslichen Nadeln. Das Strychninrhodanid: $C^{21}H^{22}N^2O^2, HSCN$, wird als weisser, krystallinischer Niederschlag erhalten, beim Fällen von Strychninnitratlösung mit Rhodankaliumlösung. Durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser resultirt es in seideglänzenden Nadeln, die in reinem Wasser und in Alkohol leicht, in rhodankaliumhaltigem Wasser schwer löslich sind. Das Strychninpikrat ist ein gelber, krystallinischer, in Wasser fast unlöslicher Niederschlag.

Jodoform-Strychnin: $3\,C^{21}H^{22}N^2O^2.CHJ^3$, entsteht als ein rothbrauner, krystallinischer Niederschlag beim Versetzen der Auflösung der Componenten in Chloroform mit Aether. Beim Kochen mit Alkohol geht diese Verbindung in das sehr beständige Product $2\,C^{21}H^{22}N^2O^2.CHJ^3$ über (Lextrait, Trowbridge). Chloroform liefert eine entsprechende Verbindung nicht.

Ob die Samen der *Strychnos nux vomica* ausser Strychnin und Brucin noch zwei dem Strychnin in der Zusammensetzung ($C^{20}H^{22}N^2O^2$ und $C^{22}H^{22}N^2O^2$) und in den Eigenschaften sehr nahe stehende Basen enthalten, ist noch sehr zweifelhaft, dagegen scheint das als Igasurin bezeichnete Alkaloid nicht darin zu existiren. Die als Igasursäure bezeichnete Verbindung, welche in den Ignatiusbohnen und auch in den Brechnüssen vorkommt, ist anscheinend mit der Caffeegerbsäure (s. S. 1313) identisch.

Brucin: $C^{23}H^{26}N^2O^4 + 4H^2O$.

Brucinum, Caniramin, Vomicin.

Geschichtliches. Das Brucin ist im Jahre 1819 von Pelletier und Caventou in der falschen Angosturarinde, der Rinde von *Strychnos nux vomica*, entdeckt worden. Der Name „Brucin" verdankt dem Umstande seine Entstehung, dass man früher die falsche Angosturarinde als von *Brucea antidysenterica* abstammend betrachtete. Die Zusammensetzung des Brucins ermittelten Liebig, Regnault, Ettling, Varrentrapp und Will.

Das Brucin findet sich als ein Begleiter des Strychnins in den verschiedenen Strychnosarten vor (s. S. 1387). Die Rinde von *Strychnos nux vomica* scheint neben Brucin nur sehr geringe Mengen von Strychnin zu enthalten. Das Holz und die Rinde von *Strychnos ligustrina* soll nach Greenish sogar nur Brucin (2 Proc.) und kein Strychnin enthalten. Auch in der Blay-Hitam-Rinde ist nur Brucin und kein Strychnin enthalten (Santesson).

Zur Darstellung des Brucins dienen gewöhnlich die Mutterlaugen und Waschflüssigkeiten von der Strychnindarstellung (s. S. 1388). Um das Brucin hieraus zu gewinnen, befreit man dieselben von Alkohol, dampft sie auf ein kleines Volum ein, scheidet die gelösten Basen durch Neutralisation mit Oxalsäure als oxalsaure Salze ab, presst die allmälig krystallinisch erstarrte Masse aus, trocknet sie und extrahirt sie bei möglichst niedriger Temperatur mit absolutem Alkohol. Das hierbei zurückbleibende oxalsaure Brucin wird nach dem Auswaschen mit absolutem Alkohol in heissem Wasser gelöst, die Lösung mit Thierkohle entfärbt und alsdann mit gebrannter Magnesia zur Trockne verdampft. Aus dem Verdampfungsrückstand extrahirt man das Brucin mittelst absoluten Alkohols oder Acetons und reinigt es schliesslich, nach dem Abdestilliren des Lösungsmittels, durch Umkrystallisation aus verdünntem Alkohol.

Das Brucin lässt sich auch leicht dem getrockneten Gemisch von Strychnin und Brucin, welches zunächst bei der Darstellung des Strychnins (s. S. 1388) resultirt, durch Extrahiren mit kaltem, absolutem Alkohol oder Aceton, worin das Strychnin fast unlöslich, das Brucin dagegen löslich ist, entziehen.

Eigenschaften. Das Brucin krystallisirt beim freiwilligen Verdunsten seiner Lösung in verdünntem Alkohol in farblosen, durchsichtigen, monoklinen Tafeln; beim Erkalten einer heiss gesättigten Lösung scheidet es sich in weissen, glänzenden, federartigen Krystallen, bisweilen auch zunächst als Oel aus, welches jedoch nach kurzer Zeit krystallinisch erstarrt. Das krystallisirte Brucin enthält 4 Mol. Krystallwasser, welche es zum Theil schon bei gewöhnlicher Temperatur in trockener Luft verliert. Im Vacuum über Schwefelsäure und beim Erhitzen auf 100° C. verliert es das gesammte Krystallwasser. Das wasserhaltige Brucin schmilzt etwas über 100° C. und erstarrt, nachdem das Krystallwasser entwichen ist, beim Erkalten zu einer wachsartigen, amorphen Masse. Wasserfrei schmilzt das Brucin bei 178° C. Unverwittert löst es sich in 320 Thln. kalten und 150 Thln. kochenden Wassers zu einer alkalisch reagirenden, linksdrehenden, intensiv bitter schmeckenden Flüssigkeit. Das verwitterte Salz ist in Wasser schwerer löslich als das unverwitterte. In Alkohol ist es leicht löslich (1 : 2), ebenso in Chloroform (1 : 7); in absolutem Aether ist es dagegen unlöslich. Das Brucin ist giftig; es wirkt ähnlich wie das Strychnin, jedoch in wesentlich schwächerem Maasse.

Reine concentrirte Schwefelsäure löst das Brucin ohne Färbung. Salpetersäurehaltige Schwefelsäure und starke Salpetersäure (1,3 bis 1,4 specif.

Gewicht) werden durch Brucin blutroth gefärbt. Die rothe Färbung, welche durch Salpetersäure allein bewirkt wird, geht allmälig in Orange und schliesslich in Gelb über (Pelletier, Caventou). Fügt man alsdann der gelb gewordenen, zuvor noch mit wenig Wasser verdünnten Flüssigkeit etwas Zinnchlorür (Pelletier, Caventou) oder etwas farbloses Schwefelammonium (Fresenius) zu, so geht die gelbe Farbe in eine intensiv violette über. Letztere Reaction gelingt um so besser, je weniger Salpetersäure angewendet wird. Das Brucin wird durch die Einwirkung von starker Salpetersäure (specif. Gewicht 1,4) unter Entwickelung von Stickoxyd und Kohlensäureanhydrid, den Zersetzungsproducten des zunächst gebildeten Methylnitrits: $CH^3.NO^2$, und der Oxalsäure, in Kakotelin: $C^{21}H^{21}(OH)^2(NO^2)N^2O^3$, HNO^3, übergeführt, welches aus der gelb gewordenen Flüssigkeit durch Wasser als ein orangegelber Niederschlag gefällt wird, der durch Umkrystallisation aus salzsäure- oder salpetersäurehaltigem Wasser gereinigt werden kann. Dieselbe Verbindung entsteht auch, wenn man Brucin in der 20fachen Menge Salpetersäure von 20 Proc. löst, die Lösung auf 60 bis 70° C. erwärmt und dann vier Stunden lang stehen lässt (Strecker, Tafel). Wird die allmälig gelb gewordene Lösung von 1 Thl. Brucin in 25 Thln. Salpetersäure von 1,4 specif. Gewicht (Kakotelinlösung) mit überschüssigem Zinnchlorür versetzt, so scheiden sich allmälig aus der dunkelviolett gefärbten Flüssigkeit wohl ausgebildete Krystalle (Amethystin) aus (vielleicht das Zinndoppelsalz der Verbindung $C^{21}H^{21}(OH)^2(NH^2)N^2O^3$, welches auch durch Erwärmen des Kakotelins mit Zinn und verdünnter Salzsäure entsteht). Schwefelammonium erzeugt unter den gleichen Bedingungen ziegelrothe Nadeln, schweflige Säure violette Nadeln von unbekannter Zusammensetzung (Hanssen, Lindo, Röhre).

Wird die concentrirte Salpetersäure in eine kochende Lösung von Brucin in absolutem Alkohol eingetröpfelt, so scheidet sich Dinitrobrucin: $C^{23}H^{24}(NO^2)^2N^2O^4$, als zinnoberrothes, in Wasser unlösliches Pulver aus (Claus, Röhre). Mononitrobrucin: $C^{23}H^{25}(NO^2)N^2O^4 + 4H^2O$, entsteht beim Eintropfen von concentrirter Salpetersäure in eine siedende Lösung von 1 Thl. Brucinmethyljodid in 10 Thln. absoluten Alkohols. Rubinrothe, bei 240° C. verkohlende Krystalle (Hanssen).

Wird das Brucin mit der 40fachen Menge Salpetersäure von 5 Proc. zwei Stunden lang gekocht, so scheidet sich beim Erkalten ein orangegelbes Oel aus, welches alsbald erstarrt. Aus der heissen wässerigen Lösung dieses Nitrats scheidet Natriumacetat Nitrobrucinhydrat: $C^{23}H^{25}(NO^2)N^2O^4.H^2O$, in goldgelben Blättchen aus (Tafel, Moufang).

Durch Oxydation mit Chromsäure und verdünnter Schwefelsäure resultirt nach Hanssen aus dem Brucin dieselbe Säure, $C^{16}H^{18}N^2O^4$, wie aus dem Strychnin (s. S. 1391).

Leitet man in Brucinlösung Chlorgas ein, so färbt sich dieselbe gelb, allmälig roth bis blutroth und bei langer Einwirkung wieder gelb. Chlorwasser färbt Brucinlösung, namentlich beim Erwärmen, hellroth. Verdunstet man eine Lösung von 1 Thl. Brucin in 20 Thln. Chlorwasser, so resultirt rothbraunes, amorphes Dichlorbrucin: $C^{23}H^{24}Cl^2N^2O^4$, welches leicht löslich in Wasser, unlöslich in absolutem Alkohol und in Aether ist. Brom färbt Brucin in alkoholischer Lösung vorübergehend violett. Durch überschüssiges Bromwasser scheint aus der Lösung des bromwasserstoffsauren Brucins nur ein Bromadditionsproduct: $C^{23}H^{26}N^2O^4Br^2$, HBr, als gelber Niederschlag abgeschieden zu werden, wenigstens geht derselbe beim Erwärmen mit Wasser in bromwasserstoffsaures Brucin und amorphes, in Wasser leicht lösliches Dibrombrucin: $C^{23}H^{24}Br^2N^2O^4$, über (Beckurts). Jod verbindet sich mit Brucin in mehreren Verhältnissen; beim Fällen von alkoholi-

scher Brucinlösung mit Jodtinctur wird Brucinsesquijodid: $(C^{23}H^{26}N^2O^4)^2J^3$, als brauner, in Blättchen krystallisirender Niederschlag gebildet; beim Zusammenreiben von Jod und Brucin, sowie beim Fällen von Brucinsulfatlösung mit Jodlösung entsteht Brucinperjodid: $C^{23}H^{26}N^2O^4$, J^2, HJ, welches aus Alkohol in bronzefarbenen Nadeln krystallisirt (Jörgensen).

Jodmethyl, Jodäthyl etc. vereinigen sich mit dem Brucin direct zu Jodiden von Ammoniumbasen, z. B. $C^{23}H^{26}N^2O^4.CH^2J$, $C^{23}H^{26}N^2O^4.C^2H^5J$, aus denen durch Silberoxyd stark alkalisch reagirende, meist nur in Lösung bekannte Ammoniumbasen abgeschieden werden. Das Brucin kennzeichnet sich hierdurch als ein tertiäres Monamin. Wird die Lösung des Brucinmethylsulfats, welche durch Umsetzung des Brucinmethyljodids mit Silbersulfat entsteht, mit Barytwasser gekocht, so entsteht Methylbrucin: $C^{23}H^{25}(CH^3)N^2O^4.H^2O + 4H^2O$ (Methylbrucinbetaïn, vergl. S. 1390); farblose, gegen 276° C. schmelzende Nadeln, die leicht löslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol sind (Tafel, Moufang).

Wird Brucin (10 g) mit einer Lösung von Natrium (2,5 g) in absolutem Alkohol (30 g) bis zur Lösung auf 80° C. erwärmt und das Reactionsproduct dann mit Essigsäure schwach angesäuert, so scheidet sich Brucinsäure: $C^{23}H^{28}N^2O^5 + H^2O$, ab. Farbloses, bei etwa 245° C. schmelzendes Pulver, welches in Wasser ziemlich leicht, fast gar nicht in Alkohol löslich ist. Beim Kochen der wässerigen Lösung wird Brucin zurückgebildet (Tafel).

Schwefelwasserstoff scheidet bei Luftzutritt aus alkoholischer Brucinlösung Polysulfhydrate ab, und zwar gelbe Krystalle von $(C^{23}H^{26}N^2O^4)^3H^2S^6 + 6H^2O$ und rubinrothe Krystalle von $(C^{23}H^{26}N^2O^4)^3(H^2S^6)^2$ (E. Schmidt). Stark gelbes Schwefelammonium liefert in alkoholischer Lösung orangerothe Krystalle von $(C^{23}H^{26}N^2O^4)^2H^2S^8 + 2H^2O$ (Doebner).

Durch Erhitzen von Brucin mit rauchender Salzsäure auf 140° C. wird CH^3Cl und eine Base der Formel $C^{22}H^{24}N^2O^4$ gebildet (Shenstone). Beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure werden dem Brucin zwei Methylgruppen als CH^3J entzogen (Zeisel), so dass das Brucin, unter Berücksichtigung seines Gesammtverhaltens als Dimethoxyl-Strychnin anzusehen ist:

$C^{21}H^{22}N^2O^2$	$C^{21}H^{20}(O.CH^3)^2N^2O^2$
Strychnin	Brucin.

Bei der Destillation mit Kalihydrat liefert das Brucin Ammoniak, β-Lutidin, α- und β-Collidin, Chinolin und Tetrahydrochinolin (Oechsner); bei der Destillation mit der dreifachen Menge zerfallenen Aetzkalks Wasserstoff, Aethylen, Ammoniak, Methylamin, β-Picolin und β-Aethylpyridin (Stoehr).

Das Brucin ist eine einsäurige Base, deren Salze durch directe Neutralisation mit den betreffenden Säuren leicht entstehen. Dieselben sind meist krystallisirbar. Aus der wässerigen, sehr bitter schmeckenden Auflösung derselben scheiden ätzende und kohlensaure Alkalien, sowie Kalk- und Magnesiamilch, ja selbst Strychnin und Morphin einen dichten, im Ueberschuss der Fällungsmittel unlöslichen Niederschlag von Brucin ab, der sich allmälig in concentrisch gruppirte Nadeln verwandelt. Ammoniak wirkt im Ueberschuss zunächst lösend auf Brucin ein, allmälig scheidet sich jedoch letzteres aus der Lösung in Krystallen aus. Aus concentrirter Brucinlösung scheidet Ammoniak bisweilen das Brucin in ölförmigem Zustande ab, allmälig erstarrt jedoch das Oel krystallinisch. Alkalibicarbonate fällen das Brucin aus sauren Lösungen erst nach dem Entweichen des Kohlensäureanhydrids.

Das Brucinhydrochlorid: $C^{23}H^{26}N^2O^4$, HCl, ist in Wasser leicht löslich, schwerer löst sich das Hydrojodid: $C^{23}H^{26}N^2O^4$, HJ.

Das Brucinsulfat: $(C^{23}H^{26}N^2O^4)^2H^2SO^4 + 7H^2O$, bildet farblose, in Wasser mässig leicht lösliche Krystalle.

Das Platindoppelsalz: $(C^{23}H^{26}N^2O^2, HCl)^2PtCl^4$, scheidet sich als amorpher, fleischfarbener Niederschlag aus, der durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser in rothgelbe Nadeln übergeht. Das Golddoppelsalz ist leicht zersetzlich.

Das Brucin findet Anwendung als empfindliches Reagens auf Salpetersäure (vergl. I. anorgan. Theil, S. 304).

Erkennung des Brucins in toxikologischen Fällen. Das Brucin gehört zu den Alkaloiden, welche der Fäulniss ziemlich lange Zeit Widerstand leisten. Von den allgemeinen Alkaloidreagentien wird das Brucin nach Dragendorff noch in folgenden Verdünnungen durch Trübungen angezeigt: Phosphomolybdänsäure 1 : 5000, Jod-Jodkalium 1 : 50000, Quecksilberjodid-Jodkalium 1 : 30000, Goldchlorid 1 : 20000, Platinchlorid 1 : 1000, Gerbsäure 1 : 2000, Kalium-Wismuthjodid 1 : 5000. Von Specialreactionen ist besonders das Verhalten des Brucins gegen Salpetersäure, sowie das Verhalten der allmälig gelb gewordenen Lösung gegen Zinnchlorür und gegen Schwefelammonium (s. oben) im höchsten Grade charakteristisch. Erwärmt man eine geringe Menge einer möglichst säurefreien Lösung von Quecksilberoxydulnitrat in einem Porcellanschälchen gelinde im Wasserbade und fügt alsdann etwas wässerige Brucinlösung zu, so tritt allmälig vom Rande her eine sehr beständige Rothfärbung auf (Flückiger). Kaliumdichromat scheidet aus Brucinlösung erst nach einiger Zeit kleine gelbrothe Krystalle ab, welche bei der Berührung mit concentrirter Schwefelsäure sich mit braunrother Farbe lösen. Concentrirte Schwefelsäure löst das Brucin ohne Färbung; lässt man jedoch zu dieser Lösung eine sehr geringe Menge Salpetersäure zufliessen, so zeigt sich eine blutrothe, bald in Gelb übergehende Zone. Die gleiche Erscheinung tritt ein, wenn man das Brucin in wenig verdünnter Salpetersäure löst und man alsdann die Lösung mit concentrirter Schwefelsäure unterschichtet. Auf diese Weise sind noch 0,02 mg Brucin nachweisbar.

Um Brucin neben Strychnin nachzuweisen (bei Vergiftung mit einer die beiden Alkaloide enthaltenden Droge oder einem daraus dargestellten Präparat), übergiesst man das Gemisch beider Basen mit etwas concentrirter Schwefelsäure und fügt sehr wenig Salpetersäure zu. Die Anwesenheit des Brucins macht sich alsdann durch das Eintreten der charakteristischen Rothfärbung bemerkbar. Fügt man hierauf, nachdem die Rothfärbung in Gelb übergegangen ist, der Lösung ein Körnchen Kaliumpermanganat zu, so tritt die für das Strychnin charakteristische Blaufärbung (s. S. 1393) auf. Bisweilen erscheint dieselbe jedoch in letzterem Fall nur rothviolett.

In einem Gemisch gleicher Theile Strychnin und Brucin lässt sich ersteres durch Schwefelsäure und Kaliumdichromat direct nicht nachweisen, wohl aber durch Schwefelsäure und Kaliumpermanganat. Unter Anwendung des letzteren Reagens nimmt meist die ganze Lösung eine violettblaue Färbung an.

Eine annähernde Trennung von Strychnin und Brucin kann dadurch bewirkt werden, dass man das trockene Alkaloidgemisch mit absolutem Alkohol oder mit Aceton behandelt, in welchem ja das Strychnin fast unlöslich, das Brucin dagegen löslich ist. Auch durch Lösen des Gemisches in wenig verdünnter Essigsäure und Zufügen von etwas gesättigter Kaliumdichromatlösung, wodurch das Strychnin alsbald als Chromat gefällt wird, das Brucin dagegen in Lösung bleibt, kann eine annähernde Trennung beider Basen behufs weiterer Charakterisirung des Strychnins (s. S. 1393) bewirkt werden.

Genauer lassen sich Strychnin und Brucin von einander trennen, wenn man das Gemisch beider Basen in stark salzsäurehaltigem Wasser löst und zu dieser etwa 1 Proc. Alkaloid enthaltenden Lösung so lange titrirte Ferrocyankaliumlösung [etwa 5 g $K^4Fe(CN)^6 + 3H^2O$ zu 1000 ccm] unter Umrühren zusetzt, bis ein herausgenommener Tropfen der Mischung (durch ein kleines Scheibchen Filtrirpapier filtrirt) auf feuchtem, mit Eisenchlorid getränktem Papier eine Blaufärbung hervorruft. Das Strychnin wird hierdurch als Ferrocyanstrychnin: $C^{21}H^{22}N^2O^2$, $H^4Fe(CN)^6$, gefällt, während das Brucin in Lösung bleibt. Kennt man die Summe von Strychnin und Brucin (vergl. S. 1395), so lässt sich, da 224 Thle. $K^4Fe(CN)^6 + 3H^2O$ 334 Thle. Strychnin fällen, das Strychnin direct, das Brucin indirect, aus der Differenz, berechnen. Obige Bestimmungsmethode gelingt jedoch nur dann, wenn das Gemisch aus Strychnin und Brucin zuvor in möglichst reinen Zustand übergeführt wird (H. Beckurts).

Die Trennung des Brucins vom Strychnin kann auch in der Weise geschehen, dass man zunächst die Summe beider Alkaloide maassanalytisch ermittelt (s. S. 1394), die Flüssigkeit dann zur Trockne verdampft, den Rückstand in 10 ccm Schwefelsäure von 10 Proc. löst, nach dem Erkalten 1 ccm Salpetersäure von 1,41 bis 1,42 specif. Gewicht zufügt und 1 bis $1^1/_2$ Stunde lang kalt stehen lässt. Hierdurch wird das Brucin zersetzt, das Strychnin dagegen nicht verändert. Nach dem Alkalischmachen kann das Strychnin daher mit einem Gemisch aus Chloroform und Aether von Neuem ausgeschüttelt und zur maassanalytischen Bestimmung gebracht werden. Die Menge des Brucins ergiebt sich dann aus der Differenz (Keller).

Auch durch Erwärmen mit Salpetersäure vom specif. Gewicht 1,05 im Wasserbade (bis zum vollständigen Verschwinden der Rothfärbung) wird in einem Strychnin-Brucingemisch nur die letztere Base zersetzt und kann daher alsdann die erstere, wie oben angegeben, isolirt, oder nach genauer Neutralisation und darauf folgendem Ansäuern mit einer Spur Essigsäure, durch Pikrinsäure ausgefällt werden. Das Strychninpikrat: $C^{21}H^{22}N^2O^2 . C^6H^2(NO^2)^3 . OH$, ist zur Ermittelung der Strychninmenge auf einem gewogenen Filter zu sammeln, mit Wasser auszuwaschen, bis letzteres ungefärbt abfliesst, bei 100° C. bis zum constanten Gewicht zu trocknen und zu wägen (Gerock).

Curarealkaloide.

Die Curarealkaloide, speciell das Curarin, bilden die wirksamen Bestandtheile des als Curare oder Urari bezeichneten Extractes der Rinde, bezw. des Korkes verschiedener Strychnosarten, wie *Strychnos toxifera*, *St. Castelnaei*, *Str. Gubleri*, *Str. Crevauxii*, welches bei den Indianern Südamerikas als Pfeilgift Verwendung findet. Die Curaresorten verschiedener Provenienz zeigen grosse Verschiedenheiten, sowohl bezüglich der Qualität, als auch bezüglich der Intensität der Wirkung. Gewöhnlich lösen sich 70 bis 95 Proc. des Curare durch wiederholte Behandlung mit lauwarmem Wasser auf, jedoch giebt es auch Sorten, die nur 50 bis 60 Proc. wasserlösliche Stoffe enthalten. Diese Lösungen reagiren bisweilen neutral, bisweilen alkalisch, bisweilen auch stark sauer. Zahlreiche Curaresorten enthalten neben dem stark giftigen Curarin noch grosse Mengen des wenig giftigen Curins. R. Böhm unterscheidet Tubocurare (in Bambusröhren), Calebassencurare (in Flaschenkürbissen) und Topfcurare (in Thontöpfen), Handelssorten, die in ihren Bestandtheilen sehr von einander abweichen. Das Curarin und die Curarine entstehen nach R. Böhm nur in einer bestimmten Vegetationsperiode der Pflanze, und zwar im Stoffwechsel der Rinde, und häufen sich im Kork-

gewebe an. Die Muttersubstanzen hierfür dürften die in dem übrigen Rindengewebe aufgespeicherten Curine bilden.

I. Tubocurare. Das Tubocurare ist die gegenwärtig nur noch allein im Handel befindliche Curaresorte, die wahrscheinlich in der brasilianischen Provinz Amazonas und in Yurimagna fabricirt wird. In dem Tubocurare finden sich Quercit-Krystalle: $C^6H^{12}O^5$, eingesprengt. Dasselbe löst sich zu etwa 85 Proc. in Wasser; es enthält Curin und Tubocurarin.

Curin: $C^{18}H^{19}NO^3$. Zur Gewinnung des Curins werden die wässerigen oder schwefelsauren (1 : 10) Auszüge der Tubocuraresorten mit Ammoniak bis zur schwach alkalischen Reaction versetzt, der abgeschiedene Niederschlag abfiltrirt und nach dem Abtropfen (ohne vorhergegangenes Auswaschen) wiederholt mit Aether extrahirt. Nach dem Abdestilliren des Aethers wird der schwach gelb gefärbte Rückstand mit Benzol ausgekocht und werden die Lösungen an einem kühlen Ort sich selbst überlassen. Es scheidet sich das Curin hierbei allmälig in dicken, rhombischen Tafeln, welche Benzol chemisch gebunden enthalten, ab. Aus heissem Methylalkohol resultirt das Curin in farblosen, alkoholfreien Krystallen (Ausbeute 11 bis 14 Proc.). Das Curin ist in Wasser unlöslich; es schmilzt bei 212° C. Von Aetzalkalien wird es gelöst. Es enthält eine $O.CH^3$-Gruppe. Beim Erhitzen mit Zinkstaub tritt Chinolin- und Trimethylamingeruch auf. Concentrirte Schwefelsäure löst das Curin farblos; auf Zusatz einer Spur von festem $K^2Cr^2O^7$ tritt Schwarzfärbung ein. Vanadinschwefelsäure löst es mit tiefschwarzer, alsbald in Blau und schliesslich in Zwiebelroth übergehender Farbe. Metaphosphorsäure fällt selbst sehr verdünnte Curinsalzlösungen; das Gleiche gilt von den allgemeinen Alkaloidreagentien (s. S. 1368). Das Curin ist eine tertiäre Base.

Tubocurarin: $C^{19}H^{22}NO^4.OH$, das exquisite Nervenendgift des Tubocurare, wird nach R. Böhm aus den von Curin befreiten Lösungen in folgender Weise gewonnen: Die zum dünnen Syrup eingedampften Flüssigkeiten werden mit dem doppelten Volum Alkohol vermischt und die geklärten Lösungen mit alkoholischer Quecksilberchloridlösung im Ueberschuss gefällt. Der hierdurch gebildete voluminöse, gelbe Niederschlag wird mit absolutem Alkohol ausgewaschen, dann in Alkohol suspendirt, mit H^2S zerlegt, die filtrirte Flüssigkeit mit dem dreifachen Volum Aether versetzt, das ausgeschiedene Tubocurarinhydrochlorid gesammelt, rasch gepresst und im Exsiccator getrocknet. Durch wiederholtes Lösen des jedesmal zuvor wieder getrockneten Niederschlages in Alkohol von 96 Proc. und Fällen dieser Lösung mit dem fünffachen Volum Aether kann dieses Salz noch weiter gereinigt werden.

Das salzsaure Tubocurarin bildet ein amorphes, hell gelbrothes Pulver, welches sich in Wasser und in Alkohol zu einer sauer reagirenden, intensiv bitter schmeckenden, etwas grün fluorescirenden Flüssigkeit löst. Das freie Tubocurarin ist ein rothbrauner, leicht zersetzlicher Syrup. In seinen Reactionen zeigt das Tubocurarin die grösste Aehnlichkeit mit dem Curin (s. oben). Auch das Tubocurarin enthält eine $O.CH^3$-Gruppe.

II. Calebassencurare. Dieses Curare kam bis vor etwa 15 Jahren am häufigsten im Handel vor; jetzt ist dasselbe daraus gänzlich verschwunden. Dasselbe wurde in Venezuela und den oberen Theilen des Flussgebietes des Orinoco aus *Strychnos toxifera* bereitet. Das Calebassencurare löst sich zu 34 bis 75 Proc. in Wasser; als wirksamen Bestandtheil enthält es das Curarin, gebunden an Salzsäure und an Bernsteinsäure.

Curarin: $C^{19}H^{25}N^2O.OH$. Zur Darstellung des Curarins werden die wässerigen Auszüge des Calebassencurare mit Platinchloridlösung gefällt, der lehmfarbene Niederschlag wird abgesogen, mit Alkohol ausgewaschen, in abso-

lutem Alkohol suspendirt und dann in der Wärme durch H^2S, unter zeitweiligem Zusatz einiger Tropfen alkoholischen Ammoniaks, zerlegt. Aus den rothbraun gefärbten Filtraten wird das Curarinchlorid hierauf durch das fünffache Volum Aether gefällt. Die hierdurch ausgeschiedenen fleischfarbenen Flocken werden gesammelt, mit Aether ausgewaschen und im Exsiccator getrocknet. Die Reinigung dieses Chlorids geschieht durch wiederholtes Lösen in einem Gemisch aus 1 Thl. absolutem Alkohol und 4 Thln. Chloroform und Verdunsten dieser Lösung an der Luft oder Fällen derselben mit Aether.

Das Curarinchlorid: $C^{19}H^{25}N^2O.Cl$, welches auf obige Weise in einer Ausbeute von 44 bis 78 Proc. erhalten wird, bildet eine amorphe, granatrothe Masse, die leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether und reinem Chloroform ist. Dasselbe schmeckt intensiv bitter; die giftige Wirkung ist dreimal so stark, als die des Tubo-Curarins. Beim Erhitzen tritt Chinolin- und Trimethylamingeruch auf. Concentrirte Schwefelsäure ruft eine prachtvoll blauviolette, englische Schwefelsäure eine purpurrothe Färbung und blauviolette Schlieren hervor. Vanadinschwefelsäure erzeugt eine dunkelveilchenblaue Färbung. Beim Unterschichten der wässerigen Lösung mit concentrirter Schwefelsäure tritt alsbald eine purpurviolette Zone auf. Concentrirte Salpetersäure löst das Curarinchlorid mit blutrother Farbe. Jodkalium fällt gelbes Curarinjodid: $C^{19}H^{25}N^2O.J$. Die Lösung des Curarinchlorids ist optisch inactiv. Beim Erwärmen mit verdünnten Mineralsäuren tritt Zersetzung und Verminderung der Wirksamkeit ein.

Ausser Curarin enthält das Calebassencurare noch eine kleine Menge einer curinartigen Base (R. Böhm).

III. Topfcurare. Diese Curaresorte wird am oberen Amazonenstrom aus der Rinde von *Strychnos Castelnaei* gewonnen. Sein Gehalt an wirksamen Alkaloiden ist ein sehr wechselnder. Die Löslichkeit in Wasser schwankt zwischen 50 und 87 Proc. Metaphosphorsäure und Ammoniak rufen starke Fällungen in der wässerigen Lösung hervor; Platinchlorid wird reducirt. Das Topfcurare enthält Protocurin, Protocuridin und Protocurarin. Zur Isolirung dieser Alkaloide wird das gepulverte Topfcurare mit Alkohol von 50 Proc. extrahirt, diese Lösung mit Ammoniak alkalisch gemacht und dann wiederholt mit Aether ausgeschüttelt. Die ätherischen Ausschüttelungen enthalten die Curine, die wässerige Flüssigkeit das Protocurarin. Aus dem Aetherverdunstungsrückstand wird durch Auskochen mit Methylalkohol das Protocurarin, welches sich beim Erkalten ausscheidet, gewonnen. Die Mutterlaugen davon liefern das Protocuridin, wenn man den Verdunstungsrückstand derselben in Chloroform löst und diese Lösung hierauf mit Wasser schüttelt; aus letzterem scheidet sich die Base direct in Krystallen aus. Zur Gewinnung des Protocurarins werden die mit Aether ausgeschüttelten, wässerigen Flüssigkeiten von Aether befreit und mit der dreifachen Menge absolutem Alkohol vermischt. Das Filtrat wird alsdann eingedampft, der Rückstand in Alkohol gelöst und diese Lösung mit alkoholischer Quecksilberchloridlösung gefällt. Der mit Alkohol ausgewaschene Niederschlag wird dann in absolutem Alkohol suspendirt, durch H^2S zerlegt und aus dem Filtrate das Protocurarin durch Aether als Chlorid gefällt.

Das Protocurin: $C^{20}H^{23}NO^3$, bildet glänzende, feine Nadeln, welche schwer löslich in Alkohol, Methylalkohol, Aether und Chloroform, unlöslich in Wasser sind. Es schmilzt bei 303° C. unter Abspaltung von Trimethylamin. Seine Lösungen werden durch Metaphosphorsäure gefällt. Das Protocurin zeigt schwache Curarewirkung.

Das Protocuridin: $C^{19}H^{21}NO^3$, krystallisirt in farblosen, bei 275° C.

schmelzenden Prismen, die in allen Lösungsmitteln fast unlöslich sind. Ungiftig. Metaphosphorsäure ruft starke Fällung hervor. Farbenreactionen fehlen bei dem Protocurin und Protocuridin.

Das Protocurarin: $C^{19}H^{24}NO^2.OH$, bildet als Chlorid ein mattrothes Pulver, welches noch stärker curareartig wirkt als das Calebassencurarin. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit brauner Farbe, die jedoch durch eine Spur Kaliumdichromatpulver in Violett übergeht. Vanadinschwefelsäure ruft eine rothviolette, starke Salpetersäure eine kirschrothe Färbung hervor. Metaphosphorsäure giebt eine starke Fällung (R. Böhm).

Das Curare findet eine sehr beschränkte arzneiliche Anwendung.

Akazgin ist ein dem Strychnin ähnliches Alkaloid, welches nach Fraser in der Rinde einer in Westafrika als Akazga bekannten, wahrscheinlich zur Familie der Loganiaceen gehörenden Pflanze enthalten ist. Dasselbe bildet eine weisse, nur schwierig krystallisirbare, bitter schmeckende, giftig wirkende Substanz, welche schwer in kaltem Wasser (1 : 13000), leicht in Alkohol von 85 Proc. (1 : 16), etwas weniger in absolutem Aether (1 : 120) löslich ist. Von Chloroform, Benzol und Schwefelkohlenstoff wird das Akazgin leicht gelöst. Gegen concentrirte Schwefelsäure und Kaliumdichromat verhält es sich ebenso wie das Strychnin (s. S. 1393). Auch die physiologische Wirkung desselben ist ähnlich der des Strychnins.

Apocyneenbasen.

Ineïn, Pseudocurarin, Oleandrin, Ditamin, Echitamin (Echitammoniumhydroxyd), Echitenin, Alstonamin, Chlorogenin, Porphyrin, Porphyrosin, Alstonidin, Geissospermin, Pereirin, Vellosin, Conessin (siehe S. 1386).

Das Ineïn, welches mit dem stickstofffreien Strophantin den wirksamen Bestandtheil des Inéepfeilgiftes oder Kombégiftes bildet, ist bis jetzt nicht näher bekannt. Das Inéepfeilgift wird aus *Strophantus hispidus*, einer Apocynee, gewonnen.

Als Pseudocurarin und als Oleandrin sind zwei sehr unvollkommen untersuchte Basen bezeichnet worden, welche sich in den Blättern von *Nerium Oleander* finden (Lukowsky).

Das Pseudocurarin ist ein gelblicher, geschmack- und geruchloser, nicht giftig wirkender Firniss, der sich sehr leicht in Wasser und Alkohol, aber nicht in Aether löst. Die Salze desselben sind nicht krystallisirbar. Das Oleandrin ist eine hellgelbe, kaum krystallinische, bitter schmeckende, giftig wirkende Substanz, welche in Wasser, Alkohol, Aether, Chloroform, Amylalkohol und Olivenöl löslich ist. Es erweicht bei 56° C., schmilzt bei 70 bis 75° C. zu einem grünlichen Oel und bräunt sich oberhalb 170° C. Das salzsaure Oleandrin ist krystallisirbar.

Nach Schmiedeberg enthalten die Blätter von *Nerium Oleander* drei stickstofffreie, amorphe Glycoside, welche ähnlich der Digitalis als Herzgifte wirken: Oleandrin, Nerianthin und Neriin. Diese ihrer Zusammensetzung nach nicht näher bekannten Körper verhalten sich gegen Schwefelsäure und Bromkalium ähnlich wie die Digitalisbestandtheile: eintretende Rothfärbung —. Das Neriin ist sogar vielleicht identisch mit dem Digitaleïn.

Die Oleanderrinde enthält nach Pieszceck Neriin, welches durch

Tannin fällbar ist, und ein giftiges Glycosid, das Rosaginin. Zur Darstellung letzterer Verbindung wird die Oleanderrinde zunächst durch Extraction mit Petroleumäther von Fett etc. befreit, dann mit Alkohol erschöpft, hierauf der Alkohol von den Auszügen grösstentheils abdestillirt und der Rückstand schliesslich der Verdunstung überlassen. Das Rosaginin scheidet sich hierbei allmälig in kugeligen Warzen aus, die durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol zu reinigen sind. Kaum gefärbtes, bei 171° C. schmelzendes Pulver, welches in Wasser, Aether und Chloroform nicht löslich ist, von Alkohol aber leicht aufgelöst wird. Aus heissem, verdünntem Alkohol scheidet es sich als Gallerte aus.

Alkaloide der Ditarinde.

Die Ditarinde, die Rinde von *Echites scholaris* s. *Alstonia scholaris,* einer auf den Philippinen etc. wachsenden, gegen das Fieber angewendeten Apocynee, enthält neben den Bitterstoffen Echicerin, Echitin, Echiteïn und Echiretin (s. dort) und einem harzartigen Stoff, dem Echikautschin, geringe Mengen von Alkaloiden, welche als Ditamin (0,04 Proc.), Echitamin (0,13 Proc.) und Echitenin unterschieden werden (Jobst, Hesse).

Das Ditamin: $C^{19}H^{19}NO^2$, wird gewonnen, indem man die filtrirte, essigsaure Lösung des alkoholischen Extractes der Rinde mit Soda vermischt und alsdann mit Aether ausschüttelt. Der ätherischen Lösung wird sodann das Ditamin durch Schütteln mit verdünnter Essigsäure entzogen und endlich dasselbe durch Zusatz von Ammoniak abgeschieden. Das Ditamin ist eine weisse, alkalisch reagirende, bei 75° C. schmelzende, flockige, amorphe Masse, welche in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol leicht löslich ist. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit röthlicher, beim Erwärmen violettroth werdender Farbe. In concentrirter Salpetersäure löst es sich mit gelber, beim Erwärmen vorübergehend dunkelgrün, dann bleibend orangeroth werdender Farbe.

Echitamin: $C^{22}H^{28}N^2O^4$ (Ditaïn), wird aus der durch Ausschütteln mit Aether von Ditamin befreiten alkalischen Flüssigkeit dargestellt, indem man in dieselbe festes Aetzkali einträgt und sie alsdann mit Chloroform ausschüttelt. Der nach dem Abdestilliren des Chloroforms verbleibende amorphe Rückstand wird alsdann durch Behandlung mit wenig concentrirter Salzsäure in das schwer lösliche, durch Umkrystallisation aus salzsäurehaltigem Wasser leicht zu reinigende Chlorhydrat verwandelt, aus letzterem die freie Base durch gesättigte Kalilauge abgeschieden und mit Chloroform ausgeschüttelt. Der nach dem Verdunsten des Chloroforms verbleibende Rückstand ist endlich in einem Gemisch gleicher Theile Aceton und Wasser zu lösen und die Lösung der freiwilligen Verdunstung in einem kohlensäurefreien Raum zu überlassen. Das Echitamin scheidet sich dabei in farblosen, glasglänzenden, alkalisch reagirenden Krystallen von der Zusammensetzung $C^{22}H^{28}N^2O^4 + 4H^2O$ aus. Die Krystalle verlieren bei 80° C. im luftverdünnten Raume 3 Mol. Wasser unter Zurücklassung von Echitammoniumhydroxyd: $C^{22}H^{28}N^2O^4 + H^2O$ oder $C^{22}H^{29}N^2O^4.OH$. Letzteres geht bei 105° C. in das kaum noch alkalisch reagirende Echitamin: $C^{22}H^{28}N^2O^4$, über. Das Echitammoniumhydroxyd löst sich ziemlich leicht in Wasser, noch leichter in Alkohol. Im frisch gefällten Zustande löst es sich auch ziemlich leicht in Aether und Chloroform, nicht dagegen, wenn es Krystallform angenommen hat. Die alkoholische Lösung des Echitammoniumhydroxyds dreht den polarisirten Lichtstrahl nach links. Concentrirte Schwefelsäure färbt es purpurroth; concentrirte Salpetersäure löst es mit purpurrother, nach einigen Minuten in Grün übergehender Farbe.

Nach E. Harnack enthält die Ditarinde nur ein Alkaloid, das Ditaïn, und zwar kommt demselben die Formel $C^{22}H^{30}N^2O^4$ zu; dasselbe ist als ein glycosidisches, curareartig wirkendes Alkaloid anzusehen, da es beim Kochen mit Salzsäure und bei der Einwirkung von Emulsin eine Substanz liefert, die Fehling'sche Kupferlösung reducirt. O. Hesse stellt in Abrede, dass diese Substanz Glycose ist.

Echitenin: $C^{20}H^{27}NO^4$, ist in der Mutterlauge von der Darstellung des salzsauren Echitamins enthalten. Es ist ein bräunliches, amorphes, stark bitter schmeckendes Pulver.

Die Rinde von *Alstonia spectabilis* enthält neben 0,132 Proc. Ditamin 0,808 Proc. Echitammoniumhydroxyd, 0,08 Proc. Echitenin und eine weitere, als Alstonamin bezeichnete krystallisirbare Base (O. Hesse).

In der Rinde von *Alstonia constricta* sind ebenfalls mehrere Alkaloide, das Chlorogenin oder Alstonin (2,0 bis 2,5 Proc.), das Porphyrin (0,1 Proc.), sowie das bisher wenig studirte Porphyrosin und Alstonidin enthalten (O. Hesse).

Das Chlorogenin: $C^{21}H^{20}N^2O^4 + 3^1/_2H^2O$, wird aus dem schwefelsäurehaltigen Auszug der letztgedachten Rinde durch Quecksilberchlorid in Gestalt eines amorphen Doppelsalzes abgeschieden, aus welchem es nach dem Auswaschen und Zerlegen mit Schwefelwasserstoff leicht als Chlorhydrat isolirt werden kann. Das Porphyrin wird durch Quecksilberchlorid nicht gefällt, es kann daher aus der Mutterlauge nach Zusatz von Natriumcarbonat durch Aether extrahirt werden.

Das Chlorogenin bildet ein kaffeebraunes, amorphes, alkalisch reagirendes, bitter schmeckendes Pulver, welches wenig in Wasser und Aether, leichter in Alkohol und in Chloroform löslich ist. Die Salze des Chlorogenins sind nicht krystallisirbar.

Das Porphyrin: $C^{21}H^{25}N^3O^2$, ist ein amorphes, weisses, stark alkalisch reagirendes, bitter schmeckendes, bei 97° C. schmelzendes Pulver, welches leicht in heissem Wasser, Alkohol und Aether löslich ist. Concentrirte Salpetersäure und concentrirte Schwefelsäure lösen es mit purpurrother Farbe. In saurer Lösung zeigt das Porphyrin blaue Fluorescenz.

Alstonidin: krystallisirt in farblosen, bei 181° C. schmelzenden Nadeln, welche sich leicht in Alkohol, Aether, Chloroform und Aceton lösen. In saurer Lösung zeigt das Alstonidin blaue Fluorescenz. Concentrirte Schwefelsäure, Salpetersäure und Froehde'sches Reagens liefern keine besonderen Farbenreactionen.

Alkaloide der Pereirorinde.

Die Rinde von *Geissospermum laeve* oder *G. Vellosii*, einer in Brasilien heimischen, gegen das Fieber angewendeten Apocynee, enthält als wirksame Bestandtheile mehrere Alkaloide, von denen bis jetzt das Geissospermin, das Pereirin und das Vellosin isolirt worden sind. Zur Darstellung dieser Basen wird das alkoholische Extract der Rinde, nach Entfernung des Alkohols, mit Sodalösung versetzt und mit viel Aether ausgeschüttelt. Der ätherischen Lösung werden alsdann die Alkaloide durch Schütteln mit essigsäurehaltigem Wasser entzogen und die essigsaure Lösung mit wenig Aether und überschüssigem Ammoniak geschüttelt. Das Geissospermin scheidet sich hierbei krystallinisch ab, wogegen das Pereirin und anscheinend auch das Vellosin in die ätherische Lösung gehen.

Das Geissospermin: $C^{19}H^{24}N^2O^2 + H^2O$, krystallisirt in weissen, alkalisch reagirenden, gegen 160° C. schmelzenden Prismen, die nahezu unlös-

lich in Wasser, Aether, Natronlauge und Ammoniak sind, sich aber in Alkohol leicht lösen. Concentrirte Salpetersäure löst es mit purpurrother Farbe; concentrirte reine Schwefelsäure löst es zunächst ohne Färbung, nach wenigen Secunden tritt jedoch Blaufärbung ein. Froehde'sches Reagens (s. S. 1368) und eisenoxydhaltige Schwefelsäure lösen es mit blauer Farbe. Gegen concentrirte Schwefelsäure und Kaliumdichromat verhält es sich wie Strychnin (O. Hesse).

Das Pereirin: $C^{19}H^{24}N^2O$, bildet weisse, amorphe, bei 124° C. schmelzende Flocken, welche unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether sind. Es löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit violettrother, in concentrirter Salpetersäure mit blutrother Farbe. Letztere Lösung wird nach dem Verblassen der Färbung durch Zinnchlorür nicht violett gefärbt: Unterschied von Brucin (O. Hesse).

Das Vellosin: $C^{23}H^{28}N^2O^4$, welches sich besonders in der dicken Stammrinde von *Geissospermum laeve* findet, bildet farblose, stark giftig wirkende, würfelähnliche, rhombische Krystalle, die bei 189° C. schmelzen. Das Vellosin ist in Wasser unlöslich, leicht löslich in Alkohol und in Aether. In concentrirter Salpetersäure löst es sich mit purpurrother, sehr beständiger Farbe auf. Die Salze desselben, in denen es als einsäurige Base figurirt, sind gut krystallisirbar. Das Vellosin enthält zwei Methoxylgruppen: $O.CH^3$. Durch fünf Minuten langes Kochen mit Salzsäure vom specif. Gewicht 1,1 und Fällen der Lösung mit Soda resultirt amorphes Apovellosin: $C^{46}H^{54}N^4O^7$. Salpetersäurehaltige Schwefelsäure wird durch letztere Base allmälig violett gefärbt, ferner ruft Eisenchlorid in der salzsauren Lösung derselben eine carmoisinrothe Färbung hervor. Wird das Apovellosin mit starker Kalilauge gekocht, bis fast alles Wasser verdampft ist, der krystallinisch erstarrte Rückstand alsdann mit Wasser gewaschen und das Ungelöste aus absolutem Alkohol umkrystallisirt, so resultirt das in weissen, bei 154° C. schmelzenden Nadeln krystallisirende Apovellosidin: $C^{42}H^{54}N^4O^6$, welches durch Eisenchlorid nicht gefärbt wird. Durch längeres Kochen mit concentrirter Bromwasserstoffsäure geht das Vellosin, unter Austritt der Methylgruppen und Abspaltung von Wasser, in das gut krystallisirende bromwasserstoffsaure Apovellosol: $C^{42}H^{46}N^4O^7$, $4\,HBr + 5\,H^2O$, über. In der Lösung desselben ruft Soda keine Fällung hervor; Eisenchlorid färbt dieselbe carmoisinroth (Freund, Fauvet).

Quebrachobasen.

Als Quebrachobasen mögen im Nachstehenden die Alkaloide eine Erörterung finden, welche sich in der *Cortex Quebracho blanco* und *Quebracho colorado* vorfinden. Dieselben zeigen theilweise eine gewisse Aehnlichkeit mit den Strychnosbasen.

1. Die weisse Quebrachorinde ist die Rinde von *Aspidosperma Quebracho*, einem zu der Familie der Apocyneen gehörenden, in Südamerika (Argentinische Republik) heimischen Baume. Die Quantität der in jener Rinde, gebunden an Gerbsäure, vorkommenden Alkaloide beträgt im Mittel 0,8 Proc.; bei jüngeren Rinden steigt sie bis auf 1,4 Proc., bei älteren fällt sie bis auf 0,3 Proc. Auch in Betreff der Qualität der Quebrachoalkaloide finden bedeutende Schwankungen statt. Während gewisse Rinden nach Hesse sechs Alkaloide, nämlich Aspidospermin, Aspidospermatin, Aspidosamin, Hypoquebrachin, Quebrachin und Quebrachamin enthalten, fehlt bei Rinden anderer Herkunft nicht selten das eine oder andere Alkaloid.

Aspidospermin: $C^{22}H^{30}N^2O^2$.

Zur Darstellung dieser Base wird die grob zerstossene Quebrachorinde mit schwefelsäurehaltigem Wasser (100 g concentrirte Schwefelsäure auf 5 Liter Wasser) extrahirt, die dunkelbraun gefärbten Auszüge mit Bleiacetatlösung im geringen Ueberschuss versetzt, die Flüssigkeit hierauf filtrirt, durch Schwefelwasserstoff von Blei befreit und nach dem Eindampfen mit festem Natriumcarbonat bis zur alkalischen Reaction versetzt. Der sich ausscheidende Niederschlag wird gesammelt, mit wenig kaltem Wasser ausgewaschen, getrocknet und mit starkem Weingeist ausgekocht. Der mehr oder minder gefärbte alkoholische Auszug wird hierauf mit reiner Thierkohle einige Zeit gekocht, nach dem Filtriren der grösste Theil des Alkohols abdestillirt und der Rückstand mit einem gleichen Volum warmen Wassers gemischt. Bei langsamem Erkalten und Verdunsten scheidet sich das Aspidospermin in Krystallen aus, welche durch wiederholte Umkrystallisation aus kochendem Ligroin oder Alkohol zu reinigen sind.

Das Aspidospermin krystallisirt in farblosen, spiessigen Prismen oder feinen Nadeln von intensiv bitterem Geschmack. Es löst sich bei 14° C. in 6000 Thln. Wasser, 48 Thln. Alkohol von 99 Proc. und 106 Thln. absoluten Aethers. Auch in Benzol und in Chloroform ist es leicht löslich, weniger in Ligroin und in Petroleumäther. Die alkoholische Lösung reagirt neutral; sie lenkt den polarisirten Lichtstrahl nach links ab. Das Aspidospermin schmilzt bei 205 bis 206° C. Von den allgemeinen Alkaloidreagentien wird es noch in starker Verdünnung angezeigt. Kocht man eine geringe Menge davon (0,0002 g sind noch genügend) mit einigen Cubikcentimetern wässeriger Ueberchlorsäurelösung von 1,13 bis 1,14 specif. Gewicht, so nimmt die Flüssigkeit allmälig eine sehr beständige, fuchsinrothe Farbe an. Brucin färbt unter den gleichen Bedingungen die Flüssigkeit madeirafarbig, Strychnin röthlichgelb; die übrigen bekannteren Alkaloide zeigen keine derartige Reaction. Diese Reaction wird auch hervorgerufen, wenn man die Lösung des Alkaloids in verdünnter Schwefelsäure mit sehr geringen Mengen chlorsauren Kaliums kocht. Platinchlorid wird von Aspidospermin, namentlich auf Zusatz von Salzsäure, leicht unter Bildung eines blauen Niederschlages zersetzt. Verreibt man sehr wenig Aspidospermin mit einigen Tropfen concentrirter Schwefelsäure und bringt alsdann einige Körnchen Bleisuperoxyd hinzu, so färbt sich bei weiterem Reiben die Säure erst braun, später geht die Farbe in Kirschroth über. Ist das Alkaloid nicht ganz rein, so beobachtet man eine violette Färbung.

Das Aspidospermin ist eine äusserst schwache Base; es neutralisirt nicht die Säuren und wird den betreffenden Salzen zum Theil durch Aether, Chloroform und andere Lösungsmittel entzogen (Fraude, O. Hesse).

Aspidospermatin: $C^{22}H^{28}N^2O^2$, ist mit den übrigen Quebrachoalkaloiden in der Mutterlauge von der Aspidospermindarstellung enthalten. Es bildet warzenförmige Krystallaggregate, welche leicht in Alkohol, Aether und Chloroform löslich sind. Es schmilzt bei 162° C. Es reagirt stark alkalisch und besitzt bitteren Geschmack. Gegen Ueberchlorsäure verhält es sich ebenso wie das Aspidospermin (O. Hesse).

Aspidosamin: $C^{22}H^{28}N^2O^2$, ist eine farblose, am Licht gelb werdende, amorphe, alkalisch reagirende, bitter schmeckende Masse, welches sich sehr leicht in Aether, Chloroform, Alkohol und Benzol löst. Sehr schwer löst es sich in Petroleumäther, fast gar nicht in Wasser. Es schmilzt gegen 100° C. Reine concentrirte Schwefelsäure löst das Alkaloid mit bläulicher, Froehde's

Reagens (s. S. 1368) mit blauer Farbe auf. Ein Körnchen Kaliumdichromat bewirkt in der Lösung in concentrirter Schwefelsäure alsbald dunkelblaue Färbung. Ueberchlorsäure färbt sich damit beim Kochen fuchsinroth (O. Hesse).

Hypoquebrachin: $C^{21}H^{26}N^2O^2$, bildet eine gelbliche, firnissartige, alkalisch reagirende, bitter schmeckende Masse, welche leicht in Alkohol, Aether und Chloroform löslich ist. Es schmilzt gegen 80° C. Es ist eine sehr starke Pflanzenbase. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich farblos auf, allmälig färbt sich die Lösung violett. Ueberchlorsäure ruft beim Kochen eine fuchsinrothe Färbung hervor (O. Hesse).

Quebrachin: $C^{21}H^{26}N^2O^3$, krystallisirt in zarten, farblosen, am Licht gelb werdenden, stark alkalisch reagirenden, bitter schmeckenden Nadeln, welche leicht in kochendem, schwer in kaltem Alkohol, wenig in Aether und Ligroin, fast gar nicht in kaltem Wasser löslich sind. In Chloroform ist es leicht löslich. Es ist rechtsdrehend. Concentrirte Schwefelsäure löst es farblos, nach einiger Zeit tritt jedoch Blaufärbung ein. Bringt man etwas Bleisuperoxyd, Molybdänsäure oder Kaliumdichromat zu der Lösung in concentrirter Schwefelsäure, so tritt sehr bald eine prächtig blaue Färbung auf. Beim Erwärmen mit Ueberchlorsäurelösung tritt nur Gelbfärbung ein. Das Quebrachin schmilzt unter Zersetzung bei 214 bis 216° C. Die Salze des Quebrachins zeichnen sich von denen der übrigen Quebrachobasen durch die Fähigkeit aus, leicht zu krystallisiren (O. Hesse).

Quebrachamin: (?) krystallisirt in farblosen, atlasglänzenden, alkalisch reagirenden, bei 142° C. schmelzenden Blättern, welche sich leicht in Alkohol, Chloroform und Aether, sehr wenig in Wasser lösen. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit bläulicher, allmälig nachdunkelnder Farbe, Molybdänsäure oder Kaliumdichromat enthaltende Schwefelsäure mit dunkelvioletter Farbe. Beim Kochen mit Ueberchlorsäure tritt zunächst eine gelbe, allmälig gelblichroth werdende Färbung auf. Das Quebrachamin kommt nur in einzelnen Quebrachorinden vor (O. Hesse).

2. Die rothe Quebrachorinde — *Cortex Quebracho colorado* — ist die Rinde von *Loxopterygium Lorentzii*, eines in dem nördlichen Theil der Argentinischen Republik heimischen Baumes aus der Familie der Terebinthaceen. Diese Rinde enthält beträchtliche Mengen einer eigenthümlichen Gerbsäure, der Quebrachogerbsäure, jedoch nur sehr geringe Mengen von Alkaloiden, Loxopterygin etc.

Das Loxopterygin: $C^{26}H^{34}N^2O^2$ (?), bildet weisse, amorphe, stark alkalisch reagirende, bitter schmeckende, bei 81° C. schmelzende Flocken, welche sich leicht in Aether, Alkohol und Chloroform, wenig in kaltem Wasser lösen. Concentrirte Salpetersäure löst es mit blutrother, concentrirte Schwefelsäure mit gelblicher Farbe, die jedoch auf Zusatz von wenig Molybdänsäure erst in Violett, dann in Blau, auf Zusatz von Kaliumdichromat in Violett übergeht. Beim Kochen mit Ueberchlorsäure tritt eine braunrothe Färbung ein (O. Hesse).

Mit den Quebrachobasen nahe verwandt sind die früher zu den Chinabasen gezählten Alkaloide Paytin und Paytamin, welche sich in der Rinde einer besonderen Aspidospermaspecies, der sogenannten weissen Chinarinde, finden.

Das Paytin: $C^{21}H^{24}N^2O + H^2O$, bildet schöne, farblose, bei 156° C. schmelzende, alkalisch reagirende, bitter schmeckende Krystalle, welche wenig in Wasser, sehr leicht in Alkohol, Aether, Petroleumäther und Chloroform löslich sind. Mit verdünnten Säuren verbindet es sich zu salzartigen Ver-

bindungen. Platinchlorid liefert in der Lösung des salzsauren Paytins einen dunkelgelben Niederschlag, der sich beim Erwärmen mit braunrother Farbe in Salzsäure löst; die Lösung nimmt jedoch bald eine blaue Farbe an, während sich gleichzeitig ein indigblauer Niederschlag abscheidet. Goldchlorid verursacht in der Lösung des salzsauren Paytins eine purpurrothe Fällung und Färbung, während Chlorkalklösung bei vorsichtigem Zusatz zunächst eine dunkelrothe, dann eine blaue Färbung hervorruft. Concentrirte Schwefelsäure löst das Paytin farblos auf, ebenso auch concentrirte Salpetersäure; letztere Lösung wird jedoch bald granatroth und endlich gelb gefärbt. Beim Kochen mit Ueberchlorsäurelösung tritt eine fuchsinrothe Färbung auf.

Das Paytamin: $C^{21}H^{24}N^2O$, welches neben dem Paytin als amorphe Masse vorkommt, entsteht aus dem Paytin durch moleculare Umlagerung. Es giebt dieselben Reactionen wie das Paytin (O. Hesse).

Colchicaceenbasen.

Aus Pflanzen der Familie der Colchicaceen sind bis jetzt folgende Alkaloide isolirt worden: Colchicin, Veratrin, Veratridin, Sabadillin, Sabatrin, Jervin, Veratralbin, Pseudojervin, Protoveratrin, Protoveratridin und Rubijervin.

Colchicin: $C^{22}H^{25}NO^6$ oder $C^{15}H^9(O.CH^3)^3\begin{cases}NH.CO.CH^3.\\CO.OCH^3\end{cases}$

Das Colchicin ist zuerst von Pelletier und Caventou (im Jahre 1820) dargestellt und für identisch mit Veratrin gehalten worden; erst Geiger und Hesse wiesen im Jahre 1838 die Eigenthümlichkeit desselben nach. Seine Zusammensetzung suchte 1865 zunächst Hübler ($C^{17}H^{19}NO^5$), später Hertel (1881) und Bender (1885) $C^{17}H^{23}NO^6$, zu ermitteln. Weitere Aufklärung über die chemische Natur des Colchicins ergaben jedoch erst die Untersuchungen von Zeisel (1883 bis 1888).

Das Colchicin findet sich in allen Theilen der Herbstzeitlose, *Colchicum autumnale,* und wie es scheint auch anderer Colchicumarten vor. Am reichlichsten ist es in dem reifen Samen (0,2 bis 0,6 Proc.) und in den Zwiebelknollen (0,08 bis 0,2 Proc.) enthalten, in geringerer Menge kommt es in den frischen Blüthen (0,01 bis 0,02 Proc.) und in den frischen Blättern (0,003 Proc.) vor.

Zur Darstellung des Colchicins extrahirt man die unzerkleinerten Samen wiederholt mit warmem Alkohol von 90 Proc. (am geeignetsten in einem Verdrängungsapparat), destillirt von den mit einander gemischten Auszügen den Alkohol ab und verdunstet den Rückstand bei mässiger Wärme zu Extractconsistenz. Der Verdunstungsrückstand wird hierauf zur Abscheidung des beigemengten fetten Oeles stark mit Wasser verdünnt, die erzielte Lösung filtrirt und das Filtrat wiederholt mit Chloroform ausgeschüttelt. Die auf diese Weise erhaltenen Lösungen des Colchicins in Chloroform werden durch Abdestilliren von Chloroform befreit, der Rückstand bei mässiger Wärme ausgetrocknet, hierauf von Neuem in Wasser gelöst und die filtrirte Lösung abermals mit Chloroform ausgeschüttelt [1]). Die mit einander gemischten

[1]) Sollte es sich um eine annähernde Bestimmung des Colchicins im Colchicumsamen oder in der Colchicumtinctur handeln, so verfahre man, unter Anwendung von 20 g Colchicumsamen oder 100 g Colchicumtinctur, ebenfalls in obiger Weise. Die mit einander gemischten Chloroformlösungen werden jedoch durch Destillation von Chloroform befreit, der Rückstand nochmals in Wasser gelöst, die Lösung durch ein kleines Filter filtrirt, in einem dünnwandigen, gewogenen Schälchen verdampft und das restirende Alkaloid, nach dem Trocknen bis zum constanten Gewichte, schliesslich gewogen.

Chloroformlösungen werden bis auf ein kleines Volum abdestillirt, der dickliche Rückstand (etwa von der Consistenz des Olivenöles) noch warm mit kleinen Mengen absoluten Alkohols so lange versetzt, als sich die hierdurch ausgeschiedenen weisslichen Massen wieder lösen, und die Mischung dann längere Zeit unter 0^0 abgekühlt. Das allmälig ausgeschiedene Chloroform-Colchicin: $C^{22}H^{25}NO^6 + 2CHCl^3$, ist hierauf abzusaugen, zu pressen, die restirenden gelben, nadelförmigen Krystalle in sehr wenig heissem Wasser zu suspendiren und durch eingeleitete Wasserdämpfe zu zerlegen. Die hierdurch gewonnene wässerige Colchicinlösung ist schliesslich im Vacuum einzutrocknen. Aus der Mutterlauge des Chloroform-Colchicins lassen sich durch Einengen und Wiederholen obiger Operationen weitere Krystallisationen von Chloroform-Colchicin gewinnen (Zeisel).

Auch die Fällbarkeit des Colchicins durch Gerbsäure ist zur Reinigung desselben verwendet worden; zu diesem Zweck schied man das Colchicin aus wässeriger Lösung durch fractionirte Fällung mit reiner Gerbsäurelösung ab, wobei die ersten und die letzten Antheile des Niederschlages als weniger rein gesondert wurden, zerlegte den gut ausgewaschenen Gerbsäureniederschlag mit geschlämmtem Bleioxyd und extrahirte endlich die Masse mit Alkohol (Hübler).

Eigenschaften. Das Colchicin bildet eine gelblichweisse oder gelbe, gummiartige, amorphe Masse, welche nicht krystallisirt erhalten werden kann. Am Licht färbt sich das Colchicin dunkler. Dasselbe ist linksdrehend, besitzt sehr schwach alkalische Reaction und sehr schwach basische Eigenschaften. Sein Geschmack ist ein anhaltend bitterer, seine Wirkung eine entschieden drastisch-giftige. Es schmilzt bei 145^0 C.; beim Erkalten erstarrt es zu einer spröden, glasartigen Masse. In Wasser, Alkohol, Chloroform ist es leicht löslich, Aether und Benzol lösen nur wenig, Petroleumäther fast gar nichts davon auf. Die Lösungen des Colchicins sind mehr oder minder intensiv gelb gefärbt. Durch Zusatz starker Mineralsäuren nimmt die Gelbfärbung an Intensität zu.

Concentrirte Schwefelsäure löst das Colchicin mit intensiv gelber Farbe. Concentrirte Salpetersäure (specif. Gewicht 1,4) färbt dasselbe intensiv violett, die Färbung geht jedoch bald in Rothbraun und schliesslich in Gelb über. Salpetersäure vom specif. Gewicht 1,5 ruft eine blauviolette bis indigblaue Färbung hervor. In verdünnter Salpetersäure (specif. Gewicht 1,18) löst es sich mit gelber Farbe auf, lässt man jedoch in diese, in einem Porcellanschälchen vertheilte gelbe Lösung vom Rande des Schälchens aus concentrirte Schwefelsäure fliessen, so beobachtet man um die Säure herum eine vorübergehende violette Färbung. Concentrirte Schwefelsäure, der eine Spur Salpetersäure zugesetzt ist, löst das Colchicin mit gelbgrüner Farbe, die dann durch Grün, Blaugrün, Blau, Violett und Weinroth in Gelb übergeht (Dragendorff). Eisenchlorid bewirkt in neutraler oder in salzsaurer Lösung keine Veränderung, wird jedoch die Mischung einige Minuten gekocht, so tritt eine grüne bis schwarzgrüne Färbung ein. Chloroform, welches alsdann damit geschüttelt wird, nimmt je nach der Concentration bräunliche, rothe oder undurchsichtig dunkle Färbung an (Zeisel). Verdünnt man die allmälig rothbraun gewordene Lösung des Colchicins in concentrirter Salpetersäure mit Wasser und macht alsdann die gelbe Lösung mit Kalilauge alkalisch, so nimmt dieselbe eine schön orangegelbe bis orangerothe Färbung an. Chlorwasser verursacht in der wässerigen Lösung des Colchicins einen gelben Niederschlag, welcher sich in Ammoniak mit orangegelber Farbe auflöst.

Durch verdünnte Mineralsäuren wird das Colchicin langsam in der Kälte, rascher beim Erwärmen unter Abspaltung von Methylalkohol in Col-

chiceïn: $C^{21}H^{23}NO^6 + {}^1/_2H^2O$, verwandelt [1 Thl. Colchicin mit 60 Thln. einprocentiger Salzsäure (aus Säure von 1,15 specif. Gewicht bereitet) $1^1/_2$ bis zwei Stunden gekocht]. Concentrirte Kalilauge verharzt das Colchicin, namentlich in der Wärme, vollständig. Durch Erwärmen mit sehr verdünnter Kalilauge wird, unter Abspaltung von Methylalkohol, Colchiceïn gebildet. Alkoholisches Ammoniak (5 Proc.) führt das Colchicin nach vierstündigem Erhitzen auf 100° C. in krystallisirbares Colchiceïnamid: $C^{15}H^9(OCH^3)^3 \cdot (NH.CO.CH^3).CO.NH^2$, über.

Das Colchiceïn: $C^{21}H^{23}NO^6 + {}^1/_2H^2O$ oder $C^{15}H^9(OCH^3)^3.(NH.CO \cdot CH^3).CO.OH + {}^1/_2H^2O$, bildet farblose, glänzende Blättchen oder zu Warzen vereinigte Nadeln, welche weniger bitter schmecken als das Colchicin. Es löst sich wenig in kaltem, reichlich in kochendem Wasser; in Alkohol und in Chloroform ist es leicht, in Aether und Benzol dagegen schwer löslich. Das Colchiceïn verliert sein Krystallwasser erst bei 140 bis 150° C. Wasserfrei schmilzt es bei 172° C., wasserhaltig bei 140° C. Es reagirt neutral, seine Lösungen sind linksdrehend. Mineralsäuren lösen es mit intensiv gelber Farbe. Das Colchiceïn besitzt schwach saure und schwach basische Eigenschaften. Gegen Agentien, namentlich gegen concentrirte Schwefelsäure und Salpetersäure, verhält sich das Colchiceïn dem Colchicin sehr ähnlich. Eisenchlorid bewirkt in neutraler, wässeriger Lösung sofort grünbraune, in salzsaurer Lösung grüne bis schwarzgrüne Färbung.

Beim Behandeln mit Natriummethylat und Jodmethyl geht das Colchiceïn wieder in Colchicin (Methylcolchiceïn) über. Mit Jodwasserstoffsäure erhitzt, liefert es 3 Mol. Jodmethyl. Durch Erhitzen mit der vierfachen Menge Salzsäure vom specif. Gewicht 1,15 auf dem Wasserbade werden unter Abspaltung von Essigsäure, bezüglich von Chlormethyl Trimethylcolchicinsäure: $C^{19}H^{21}NO^5 + 2H^2O$ (gelbe, mikroskopische Prismen), Dimethylcolchicinsäure: $C^{18}H^{19}NO^5 + 4^1/_2H^2O$ (gelbe, mikroskopische Prismen) und Colchicinsäure: $C^{16}H^{15}NO^5$ (braune Flocken) gebildet (Zeisel).

Das Chloroform-Colchicin: $C^{22}H^{25}NO^6 + 2\,CHCl^3$ (s. oben), bildet schwach gelb gefärbte, nadelförmige Krystalle, die beim Liegen an der Luft, in Folge Abgabe von Chloroform, undurchsichtig werden. Selbst bei 100° C. wird das Chloroform nur theilweise abgegeben. Beim Reiben oder Zerdrücken im Dunkeln lassen die Krystalle des Chloroform-Colchicins eine bläulichweisse Fluorescenz wahrnehmen. In kaltem Wasser ist das Chloroform-Colchicin nur wenig löslich, durch heisses Wasser wird es in seine Componenten zerlegt.

Prüfung. Die Reinheit des Colchicins ergiebt sich zunächst durch die Farbe (siehe oben), den Schmelzpunkt, die vollständige Löslichkeit in Wasser, Alkohol und Chloroform, sowie durch die Flüchtigkeit. 0,1 g mit 0,3 g chlorfreien Calciumcarbonats gemischt und nach Zusatz von wenig Wasser eingetrocknet und geglüht, hinterlasse einen Rückstand, der in Salpetersäure gelöst, mit Wasser bis zu 10 ccm verdünnt und filtrirt, Silbernitratlösung gar nicht oder doch nur schwach opalisirend trübt: Chloroform-Colchicin.

Nachweis des Colchicins in toxikologischen Fällen. Für den forensisch-chemischen Nachweis des Colchicins ist es von Wichtigkeit, dass dasselbe, abweichend von der überwiegenden Mehrzahl der Alkaloide, schon der sauren Lösung durch Schütteln mit Aether, besser noch mit Chloroform, nicht dagegen mit Benzol oder Petroleumäther entzogen wird. Die Reinigung des nach dem freiwilligen Verdunsten jener Lösungsmittel zurückbleibenden Colchicins kann leicht in der Weise bewirkt werden, dass man den Verdunstungsrückstand in Wasser löst, das Colchicin durch Gerbsäure fällt, den Niederschlag nach dem Abfiltriren und sorgfältigen Auswaschen durch

feuchtes Bleioxyd zersetzt und die Masse alsdann mit Alkohol oder mit Aether oder Chloroform von Neuem extrahirt. Von den allgemeinen Alkaloidreagentien zeichnen sich besonders Gerbsäure, Phosphomolybdänsäure, Jod-Jodkalium, Kalium-Wismuthjodid und Goldchlorid durch Empfindlichkeit aus; Platinchlorid, Pikrinsäure, Kalium-Cadmiumjodid und Kalium-Quecksilberjodid rufen erst in concentrirteren Colchicinlösungen Fällungen hervor. Besonders charakteristisch für das Colchicin ist sein Verhalten gegen Salpetersäure vom specif. Gewicht 1,4 bis 1,5 (s. oben); die hierbei auftretende violettblaue Färbung zeigt sich besonders schön (noch bei $^1/_5$ mg), wenn man einen Tropfen Salpetersäure vom Rande eines Porcellanschälchens auf den darauf befindlichen Verdunstungsrückstand von gereinigtem Colchicin auffliessen lässt. Auch die Löslichkeit in Wasser und das Verhalten gegen concentrirte Schwefelsäure und gegen Eisenchlorid (s. oben) sind für das Colchicin charakteristisch.

Im normalen Bier ist ein Körper enthalten, welcher insofern eine gewisse Aehnlichkeit mit dem Colchicin hat, als er dem zur Extractconsistenz eingedampften Bier unter den gleichen Bedingungen wie das Colchicin durch Aether etc. entzogen wird und seine Lösung auch durch Gerbsäure, Jod-Jodkalium, Goldchlorid, Phosphomolybdänsäure und Quecksilberjodid-Jodkalium gefällt wird. Dieser alkaloidartige Stoff ist jedoch nicht giftig und liefert mit concentrirter Salpetersäure nur eine rosenrothe, dagegen keine violettblaue Färbung (Dannenberg).

Auch in faulenden Leichentheilen einer 22 Monate alten Leiche ist von Baumert ein gelb gefärbtes, in Wasser lösliches Ptomaïn aufgefunden worden, welches eine Aehnlichkeit mit Colchicin zeigte. Dasselbe konnte durch Aether, Chloroform, Benzol, Amylalkohol aus saurer Lösung ausgeschüttelt werden (Colchicin geht hierbei nicht in Benzol über, wohl aber Colchiceïn). Durch concentrirte Schwefelsäure wurde jenes Ptomaïn gelb, durch Salpetersäure vom specif. Gewicht 1,4 schmutzigroth, kaum violett und schliesslich carminroth gelöst. Mit Eisenchlorid lieferte es keine Colchicin- und Colchiceïnreaction.

Zur Unterscheidung des Colchicins von den Ptomaïnen empfiehlt E. Barillot eine geringe Menge des gereinigten Colchicins mit 0,25 g Oxalsäure zu verreiben und diese Mischung mit 1 ccm concentrirter Schwefelsäure in einem geschlossenen Röhrchen eine Stunde lang auf 120° C. im Oelbade zu erhitzen. Das gelbbraune, mit Wasser verdünnte Reactionsproduct färbt sich auf Zusatz von Alkali im Ueberschuss roth. Säuert man hierauf mit Essigsäure an und schüttelt mit Chloroform aus, so verbleibt beim Verdunsten des letzteren ein gelber harzartiger Rückstand, der durch Salpetersäure vom specif. Gewicht 1,4 rothviolett gefarbt wird. Ptomaïne sollen eine ähnliche Reaction nicht liefern.

Alkaloide des Sabadillsamens.

Von den Alkaloiden, welche in dem Sabadillsamen enthalten sind, sind bis jetzt nur das krystallisirte Veratrin (Cevadin) und das damit isomere Veratridin (wasserlösliche Veratrin), aus deren innigem Gemisch das officinelle Veratrin besteht, näher studirt worden. Die Kenntniss der übrigen, in dem Sabadillsamen enthaltenen Basen, wie des Sabadillins und des Sabatrins, ist bisher eine sehr lückenhafte.

Officinelles Veratrin.

Geschichtliches. Das Veratrin ist im Jahre 1818 von Meissner im Sabadillsamen entdeckt worden. Unabhängig davon isolirten Pelletier und Caventou im darauf folgenden Jahr dasselbe Alkaloid, und zwar sowohl aus dem Sabadillsamen, als auch aus der weissen Nieswurz (?). Näher untersucht wurde das Veratrin besonders von Merck, Weigelin, E. Schmidt und Köppen, Wright und Luff, und von Bosetti.

Vorkommen. Das officinelle Veratrin, gewöhnlich schlechtweg „Veratrin" genannt, findet sich in einer Menge von etwa 1 Proc. in dem Sabadillsamen, den Samen von *Sabadilla officinalis* s. *Veratrum officinale* s. *Asagraea officinalis*. Auch in den Rhizomen von *Veratrum album* (Pelletier, Caventou) und *V. viride* (Wright, Luff) soll dieses Alkaloid vorhanden sein (?).

Darstellung. Zur Gewinnung des Veratrins dient der zerkleinerte, von den Hülsen befreite Sabadillsamen [1]). Zur Darstellung desselben kocht man die Sabadillsamen wiederholt mit schwefelsäurehaltigem Wasser aus, colirt heiss die einzelnen Auszüge, dampft sie so weit ein, dass ihr Gewicht dem des angewendeten Samens entspricht, lässt alsdann absetzen, filtrirt und versetzt sie bei Siedehitze mit Ammoniak im Ueberschuss. Die abgeschiedene braune, harzartige Masse ist hierauf zu sammeln, mit heissem Wasser so lange auszuwaschen, bis das ablaufende Waschwasser ungefärbt erscheint, und alsdann zu trocknen. Zur Trennung des eigentlichen Veratrins von beigemengtem Harz etc. behandelt man das braune, trockene Rohveratrin so oft mit Aether, als noch etwas davon in Lösung geht, befreit sodann die Lösungen durch Destillation vollständig von Aether, löst den Rückstand in verdünnter Salzsäure und fällt die filtrirte Lösung von Neuem in der Siedehitze durch überschüssiges Ammoniak. Zur weiteren Reinigung des als gelblichweisse, zusammengeballte Masse ausgeschiedenen Veratrins wird dasselbe mehrere Male mit Wasser ausgekocht, dann gesammelt, mit heissem Wasser ausgewaschen, von Neuem in verdünnter Salzsäure gelöst und aus dieser Lösung in der Siedehitze abermals durch Ammoniak abgeschieden. Erscheint das auf diese Weise gewonnene Veratrin noch nicht vollkommen weiss, so löse man es nach dem Trocknen abermals in Aether und behandle es von Neuem in der oben angegebenen Weise (Ausbeute 1 Proc.).

Die Darstellung des Veratrins lässt sich auch vortheilhaft in der Weise bewirken, dass man die zerkleinerten Sabadillsamen nach Zusatz von etwas Calciumhydroxyd wiederholt mit Alkohol bei mässiger Wärme extrahirt, die erzielten Auszüge durch Destillation von Alkohol befreit, den Rückstand mit salzsäurehaltigem Wasser aufnimmt, die erhaltene Lösung nach vollständiger Klärung durch Filtration von dem ausgeschiedenen Fett und Harz trennt, letzteres durch Ausschütteln der sauren Flüssigkeit mit etwas Aether oder Petroleumäther vollständig daraus entfernt und endlich in der Siedehitze durch Ammoniak das Veratrin abscheidet. Das auf diese Weise gewonnene Veratrin ist alsdann, wie oben erörtert, durch Behandlung mit Aether etc. zu reinigen.

Bei der Abscheidung des Veratrins durch Ammoniak, besonders des zuvor genügend gereinigten, ist es vortheilhaft, die Fällung fractionirt vor-

[1]) Das Fett der Sabadillsamen setzt sich aus 50 Proc. Oelsäure, 36,3 Proc. Palmitinsäure, 4,12 Proc. Phytosterin vom Schmelzp. 148° C. und 9,55 Proc. Glycerin zusammen. Das ätherische Oel der Sabadillsamen enthält Methyl- und Aethyläther der Oxymyristinsäure und Veratrumsäure, Aldehyde der kohlenstoffärmeren Fettsäuren und hochsiedende Polyterpene (E. Opitz).

zunehmen und hierbei die zunächst ausgeschiedene, gewöhnlich noch etwas gefärbte Base von der Hauptmenge derselben zu trennen.

Eigenschaften. Das reine officinelle Veratrin ist ein weisses, geruchloses, sehr giftig wirkendes, amorphes, nur unter dem Mikroskop krystallinisch erscheinendes Pulver, dessen Staub heftig zum Niesen reizt. An kaltes und siedendes Wasser giebt dasselbe nur wenig ab, immerhin jedoch so viel, um dem Filtrat eine schwach alkalische Reaction und einen brennend scharfen Geschmack zu verleihen. Im frisch gefällten, fein vertheilten Zustande ist das Veratrin bei Weitem reichlicher in kaltem Wasser löslich, als nach dem Trocknen. Erwärmt man eine derartige kalt gesättigte Lösung gelinde, so tritt eine Trübung ein, die jedoch beim Erkalten der Flüssigkeit wieder verschwindet, wird die Lösung aber längere Zeit auf 100° erhitzt, so scheidet sich ein Niederschlag aus, welcher in der Kälte nicht wieder verschwindet. Auf diesem Verhalten des Veratrins beruht die Erscheinung, dass dasselbe durch Ammoniak etc. aus seinen Lösungen in verdünnten Säuren nur bei Siedehitze, nicht dagegen bei gewöhnlicher Temperatur vollständig abgeschieden wird. In Alkohol (1 : 4) und in Chloroform (1 : 2) ist das Veratrin leicht löslich, weniger leicht, jedoch auch vollständig in Aether (1 : 10), Amylalkohol und Benzol. Diese Lösungen reagiren stark alkalisch. Das Veratrin schmilzt bei 150 bis 155° C. zu einer gelblichen Flüssigkeit, welche zu einer durchscheinenden, harzartigen Masse erstarrt.

Wird das Veratrin mit etwa der 100fachen Menge concentrirter Schwefelsäure verrieben, so färbt sich letztere zunächst gelb, allmälig geht die Färbung in Orange, dann in Roth und endlich in ein intensives Kirschroth über. Die Lösung des Veratrins in concentrirter Schwefelsäure zeigt anfänglich eine grüngelbe Fluorescenz (O. Henry). Durch das Froehde'sche Reagens (s. S. 1368) werden die gleichen Farbenerscheinungen, nur etwas schneller, hervorgerufen wie durch concentrirte Schwefelsäure. Aehnlich wirkt auch Erdmann'sches Reagens (s. S. 1368). Bestreut man die in dünner Schicht in einem Porcellanschälchen ausgebreitete gelbe Lösung des Veratrins in concentrirter Schwefelsäure mit einer geringen Menge gepulverten Zuckers, so tritt allmälig eine grüne und zuletzt eine intensiv blaue Färbung auf, die etwa nach einer Stunde zu verblassen beginnt. Diese höchst charakteristische und empfindliche Reaction gelingt noch besser, wenn man das Alkaloid mit etwa der sechsfachen Menge Rohrzucker innig mischt und alsdann das Gemenge mit einigen Tropfen concentrirter Schwefelsäure verreibt (Weppen). Die anfänglich gelblich gefärbte Mischung nimmt nach einiger Zeit vom Rande her eine grasgrüne und endlich eine rein blaue Färbung an. Durch concentrirte Salpetersäure wird das Veratrin nur gelb gefärbt. Erwärmt man dagegen eine geringe Menge desselben einige Zeit mit 1 bis 2 ccm rauchender Salzsäure, so erhält man eine schön kirschroth gefärbte, sich wochenlang unverändert haltende Lösung (noch mit 0,2 mg) — Trapp —.

Fügt man zu 1 ccm reiner Schwefelsäure drei bis vier Tropfen einer wässerigen Furfurollösung (s. S. 912) und bringt drei bis fünf Tropfen derartig mit einer Spur Veratrin in einem Porcellanschälchen zusammen, dass letzteres nur am Rande mit dem Reagens in Berührung kommt, so zieht sich von dem Veratrin aus alsbald ein dunkler Streifen durch die furfurolhaltige Schwefelsäure, welcher nach vorn zu dunkelgrün, am Ausgangspunkt blau und blauviolett erscheint. Mischt man hierauf die Flüssigkeit, so färbt sie sich dunkelgrün und nach einiger Zeit blau und violett (E. Laves).

Ueber das Verhalten des Veratrins bei der Vitali'schen Reaction siehe Atropin.

Das reine officinelle Veratrin besteht aus einem sehr innigen Gemisch,

von dem Aeusseren nach amorpher Beschaffenheit, zweier isomerer Alkaloide der Formel $C^{32}H^{49}NO^9$, von denen das eine krystallisirbar und in Wasser so gut wie unlöslich — krystallisirtes Veratrin (Cevadin) —, das andere nicht krystallisirbar, dagegen in Wasser löslich ist — Veratridin (wasserlösliches Veratrin) —. Verhältnissmässig kleine Mengen des ersteren Alkaloids reichen hin, um das andere in Wasser unlöslich zu machen, andererseits genügen geringe Mengen des letzteren, um ersteres an der Krystallisation zu hindern. Daher gelingt es weder, die krystallisirbare Base durch directe Umkrystallisation des officinellen Veratrins aus Alkohol oder einem anderen Lösungsmittel zu isoliren, noch das wasserlösliche Alkaloid durch einfaches Ausziehen mit Wasser daraus zu gewinnen.

Zur Darstellung von krystallisirtem Veratrin: $C^{32}H^{49}NO^9$ (Cevadin), löst man das officinelle (in Aether vollkommen lösliche) Veratrin in einem Becherglase in starkem Alkohol auf, erwärmt die Lösung auf 60 bis 70° C., fügt unter Umrühren so viel warmen Wassers zu, bis sich in der Flüssigkeit eine dauernde Trübung zeigt, beseitigt letztere sodann durch Zusatz von wenig Alkohol wieder und lässt alsdann die Lösung bei 60 bis 70° C. langsam verdunsten. Schon nach kurzer Zeit scheiden sich beträchtliche Mengen eines weissen Krystallmehles aus, welches man sammelt, absaugt, mit wenig verdünntem Alkohol nachwäscht und aus heissem Alkohol schliesslich umkrystallisirt. Die von dem Krystallmehl getrennte Flüssigkeit wird hierauf zur Erzielung einer weiteren Krystallabscheidung noch heiss mit etwas Alkohol bis zur vollkommenen Klärung versetzt und abermals langsam bei etwa 60 bis 70° C. verdunstet. Durch öfteres Wiederholen dieser Operation gelingt es, etwa ein Drittel vom angewendeten Veratrin in Krystalle zu verwandeln. Dampft man die Lösung des officinellen Veratrins in verdünntem Alkohol, nachdem keine Abscheidung von krystallisirter Base mehr stattfindet, bei 60 bis 70° C. soweit ein, bis ein Geruch nach Alkohol nicht mehr wahrzunehmen ist, so scheidet sich eine beträchtliche Menge einer harzartigen Masse aus, welche in ihrer Zusammensetzung der des angewendeten officinellen Veratrins entspricht, nur ist das Mengenverhältniss der darin enthaltenen Basen ein etwas anderes als in letzterem. Die über jenem harzartigen Product befindliche wässerige Flüssigkeit enthält das Veratridin (wasserlösliche Veratrin) in Lösung, und kann letzteres daraus durch rasches Verdunsten im Vacuum über Schwefelsäure gewonnen werden (E. Schmidt, Köppen, Bosetti).

Das krystallisirte Veratrin: $C^{32}H^{49}NO^9$ (Cevadin), bildet farblose, durchsichtige, concentrisch gruppirte, bei 205° C. schmelzende Nadeln, welche leicht in kochendem, schwerer in kaltem Alkohol löslich sind. Die anfänglich vollständig durchsichtigen Krystalle werden beim Aufbewahren trübe und undurchsichtig. In seinen Reactionen verhält sich das krystallisirte Veratrin ebenso wie das officinelle. Sein Staub reizt ebenfalls zum Niesen.

Die einfachen Salze des krystallisirten Veratrins sind nicht krystallisirbar. Sein Golddoppelsalz: $C^{32}H^{49}NO^9$, $HCl + AuCl^3$, scheidet sich aus heissem Alkohol in schön gelben, nadelförmigen Krystallen aus.

Durch Kochen mit einer gesättigten Lösung von Baryumhydroxyd in verdünntem Alkohol wird das krystallisirte Veratrin in Angelicasäure: $C^5H^8O^2$, und in Cevidin: $C^{27}H^{45}NO^9$ (Cevin), gespalten (Bosetti):

$$C^{32}H^{49}NO^9 + 2H^2O = C^5H^8O^2 + C^{27}H^{45}NO^9.$$

Bei der trockenen Destillation liefert das krystallisirte Veratrin, neben anderen Producten, Methyl-Crotonsäure und β-Picolin. Letztere Base entsteht auch bei der Destillation des Veratrins mit Aetzkalk (Ahrens).

Beim Anreiben mit Bromwasser liefert das krystallisirte Veratrin ein gelbes, amorphes Tetrabromid: $C^{32}H^{49}NO^9Br^4$, welches durch Behandeln mit verdünnter Kalilauge in ein gelbes Dibromid: $C^{32}H^{49}NO^9Br^2$, übergeht (Ahrens). Durch Einwirkung von Benzoësäureanhydrid auf Veratrin bei 100° C. soll nach Wright und Luff Benzoylveratrin: $C^{32}H^{48}(C^7H^5O)NO^9$ gebildet werden.

Das Cevidin: $C^{27}H^{45}NO^9$ (Cevin), bildet eine amorphe, gelblichweisse, bei 182 bis 185° C. schmelzende, alkalisch reagirende Masse, deren Staub nicht zum Niesen reizt. In Wasser, Alkohol, Amylalkohol und Chloroform ist es leicht löslich, weniger leicht in Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Petroleumäther. Gegen concentrirte Schwefelsäure, Froehde's Reagens und concentrirte Salzsäure verhält es sich ebenso wie das officinelle Veratrin, dagegen liefert es mit Zucker und Schwefelsäure nur eine röthlichbraune Färbung.

Das Veratridin: $C^{32}H^{49}NO^9$ (wasserlösliche Veratrin), bildet eine amorphe, gelblichweisse, bei 150 bis 155° C. schmelzende Masse, welche sich in etwa 33 Thln. Wasser löst, in Aether aber schwer löslich ist. Der Staub desselben reizt stark zum Niesen. Gegen concentrirte Schwefelsäure, concentrirte Salzsäure und gegen Froehde'sches Reagens verhält es sich ebenso wie das officinelle Veratrin, mit Schwefelsäure und Zucker liefert es jedoch nur eine röthlichbraune Färbung. Bei längerer Berührung mit Wasser oder beim Erwärmen seiner wässerigen Lösung auf 100° C. geht das Veratridin in veratrumsaures Veratroin: $C^{55}H^{92}N^2O^{16}$, $C^9H^{10}O^4 + 2\,H^2O$, über (Bosetti):

$$2\,C^{32}H^{49}NO^9 + 4\,H^2O = [C^{55}H^{92}N^2O^{16}, C^9H^{10}O^4 + 2\,H^2O].$$

Das Veratroin: $C^{55}H^{92}N^2O^{16}$ (Verin), ist eine gelblichweisse, bei 143 bis 148° C. schmelzende, amorphe Masse, deren Staub heftig zum Niesen und Husten reizt. In Wasser ist es schwer löslich, leicht löslich dagegen in Alkohol, Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzol und Petroleumäther. Gegen concentrirte Schwefelsäure, concentrirte Salzsäure und gegen Froehde'sches Reagens verhält es sich ebenso wie das officinelle Veratrin; auch mit Zucker und Schwefelsäure ruft es ebenso wie jenes eine Blaufärbung hervor.

Das officinelle Veratrin löst sich leicht in verdünnten Säuren auf; letztere werden hierbei vollständig neutralisirt unter Bildung von Salzen, welche jedoch ebenso wenig krystallisirbar sind, wie die des krystallisirten Veratrins (Cevadins). Beim Verdunsten ihrer Lösungen bleiben sie als durchscheinende, harzartige, in Wasser leicht lösliche, bitter und zugleich scharf schmeckende Massen zurück.

Das schwefelsaure Veratrin: $(C^{32}H^{49}NO^9)^2H^2SO^4$, und das salzsaure Veratrin: $C^{32}H^{49}NO^9$, HCl, bereitet durch Neutralisation von verdünnter Schwefelsäure, bezüglich Salzsäure mit gepulvertem, officinellem Veratrin und Verdunstenlassen der Lösungen über Schwefelsäure, bilden amorphe, leicht zerreibliche Massen, welche wegen ihrer Löslichkeit in Wasser eine Anwendung in der Thierarzneikunde finden.

Das officinelle Veratrin findet als äusserliches Arzneimittel Anwendung.

Prüfung. Die gute Beschaffenheit des officinellen Veratrins ergiebt sich durch die rein weisse Farbe desselben, sowie durch seine vollkommene Löslichkeit in Alkohol (1 : 4), Aether (1 : 10), Chloroform (1 : 2) und in verdünnten Säuren. An kochendes Wasser gebe es nur sehr wenig ab. Auf dem Platinblech erhitzt, verbrenne es, ohne einen Rückstand zu hinterlassen. Seine alkoholische Lösung werde durch Platinchlorid nicht gefällt.

Bei dem Nachweis des Veratrins in toxikologischen Fällen handelt es sich nur um die Constatirung der An- oder Abwesenheit des offi-

cinellen Alkaloids. Es ist hierbei zu beachten, dass das Veratrin auch aus schwach sauren Lösungen von Aether und Benzol in sehr geringer, von Amylalkohol und Chloroform sogar in beachtenswerther Menge aufgenommen wird. Die wässerige Lösung des Veratrins in schwefelsäurehaltigem Wasser (0,5 ccm) wird in einer Verdünnung von 1 : 5000 noch durch Phosphomolybdänsäure, Jod-Jodkalium, Gerbsäure, Quecksilberjodid-Jodkalium sehr deutlich, durch Phosphowolframsäure und Wismuthjodid-Jodkalium nur schwach getrübt. Goldchlorid und Pikrinsäure zeigen unter den gleichen Bedingungen nur noch in einer Verdünnung von 1 : 1000 das Veratrin an. Zur speciellen Charakterisirung des Veratrins dient sein Verhalten gegen concentrirte Schwefelsäure, concentrirte Salzsäure, Froehde'sches Reagens und gegen Schwefelsäure und Zucker (s. oben).

Die von Couerbe und von Wright und Luff als *Veratrin* bezeichnete amorphe Base des Sabadillsamens ($C^{37}H^{53}NO^{11}$ [?]), welche ein krystallisirbares Sulfat und Hydrochlorid liefern und bei dem Kochen mit alkoholischer Kalilösung in Veratrumsäure und eine neue Base, das Verin: $C^{28}H^{45}NO^{8}$, gespalten werden soll, ist vielleicht identisch mit dem im Vorstehenden beschriebenen Veratridin (wasserlöslichem Veratrin).

Sabadillin: $C^{21}H^{35}NO^{7}$ (Hesse), ist nach Weigelin neben dem krystallisirten Veratrin und dem Veratridin in dem Sabadillsamen enthalten. Da dieses Alkaloid in Aether kaum löslich ist, so bleibt es bei der Behandlung des Rohveratrins mit diesem Lösungsmittel (s. S. 1415) ungelöst zurück und kann aus dem Rückstand durch Umkrystallisation aus siedendem Benzol im reinen Zustande isolirt werden. Das Sabadillin scheidet sich aus Benzol in farblosen, nadel- oder tafelförmigen, bei 200° C. schmelzenden Krystallen aus, welche sich in 150 Thln. kalten Wassers, sehr leicht in Alkohol, in Spuren aber nur in Aether lösen. Gegen concentrirte Schwefelsäure, concentrirte Salzsäure und Froehde'sches Reagens verhält sich das Sabadillin ebenso wie das officinelle Veratrin, dagegen liefert es mit Schwefelsäure und Zucker keine Grün- oder Blaufärbung, sondern nur Roth- und Rothviolettfärbung. Mit dem Sabadillin zeigt das von Wright und Luff als amorphe Base des Sabadillsamens beschriebene Cevadillin: $C^{34}H^{53}NO^{8}$(?), eine gewisse Aehnlichkeit.

Sabatrin: $C^{26}H^{45}NO^{9}$ (Hesse), welches nach Weigelin ebenfalls in dem Sabadillsamen enthalten ist, unterscheidet sich von dem officinellen Veratrin durch seine Löslichkeit in kaltem Wasser (1 : 40), von dem Sabadillin durch seine Löslichkeit in Aether. Bei der Darstellung des officinellen Veratrins verbleibt es in den ammoniakalischen Mutterlaugen (s. S. 1415). Das Sabatrin bildet eine mehr oder minder gefärbte, harzartige Masse, welche in Chloroform, Benzol, Alkohol, Amylalkohol und Petroleumäther löslich ist. Gegen Agentien verhält es sich wie das Sabadillin.

In neuerer Zeit (1891) sind von E. Merck zwei weitere Alkaloide des Sabadillsamens, das Sabadin und das Sabadinin beschrieben. In welcher Beziehung dieselben zu den bisher bekannt gewordenen Alkaloiden des Sabadillsamens stehen, lässt sich vorläufig nicht sagen.

Sabadin: $C^{29}H^{51}NO^{8}$, wird am zweckmässigsten aus seinem schwer löslichen Nitrat durch Sodalösung und darauffolgendes Ausschütteln mit Aether gewonnen. Es ist für dasselbe, ebenso wie für das Sabadinin charakteristisch, dass es aus der Lösung seiner Salze durch Aetzalkalien, Ammoniak und Alkalicarbonate in der Kälte nicht gefällt wird, sondern erst beim Erwärmen. Das Sabadin krystallisirt aus Aether in kurzen Nadeln, aus Alkohol in porcellanartigen Krusten, die bei 239° C. schmelzen. Im kry-

stallisirten Zustande ist es in Wasser und in Aether wenig löslich, leicht löslich dagegen in Alkohol. Concentrirte Schwefelsäure löst es zunächst mit gelber, grünlich fluorescirender Farbe, die allmälig in Blutroth und Violett übergeht. Der Staub des Sabadins reizt zum Niesen. Das Hydrochlorid, Hydrobromid, Nitrat und Golddoppelsalz des Sabadins sind krystallisirbar.

Sabadinin: $C^{27}H^{45}NO^{8}$, wird aus seinem Sulfat, ähnlich wie das Sabadin, gewonnen. Es ist in Aether schwer löslich und krystallisirt daraus in sehr feinen, zu Haufen gruppirten Nadeln, die Aehnlichkeit mit Schimmelpilzcolonien zeigen. Es beginnt gegen 160° C. zusammenzusintern, um sich bei höherer Temperatur allmälig zu zersetzen. In Wasser ist das Sabadinin ziemlich leicht löslich, ebenso in Chloroform. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit blutrother Farbe. Es reizt nicht zum Niesen. Das Hydrochlorid, Sulfat und Golddoppelsalz sind krystallisirbar.

Alkaloide der Nieswurzel.

Die Rhizome der verschiedenen Nieswurzelarten enthalten ebenfalls eine Anzahl von Alkaloiden, von denen bisher das Jervin, das Veratralbin, das Protoveratrin, das Protoveratridin, das Pseudojervin und das Rubijervin aus der weissen Nieswurzel isolirt worden sind. Mit der Untersuchung dieser Basen beschäftigten sich Pelletier, Caventou, Simon, Will, Tobien, Wright, Luff und in neuerer Zeit (1890) besonders G. Salzberger.

Jervin: $C^{26}H^{37}NO^{3} + 2H^{2}O$, ist neben anderen Alkaloiden in den Rhizomen von *Veratrum album* (0,13 Proc.), *V. viride* (0,02 Proc.), *V. Lobelianum* und *V. nigrum* enthalten. Zur Darstellung des Jervins etc. extrahirt man die zerkleinerten Rhizome von *Veratrum album* mit Alkohol, der mit Weinsäure angesäuert ist, befreit den erhaltenen Auszug durch Destillation von Alkohol und durch Zusatz von Wasser von beigemengtem Harz, und unterwirft alsdann die filtrirte Lösung mit Sodalösung einer fractionirten Fällung. Die Fraction I enthält im Wesentlichen Pseudojervin: $C^{29}H^{43}NO^{7}$, die Fraction II und III ein Gemenge von Jervin: $C^{26}H^{37}NO^{3}$, und Rubijervin: $C^{26}H^{43}NO^{2}$, und Fraction IV fast nur das amorphe, wohl kaum einheitliche Veratralbin: $C^{28}H^{43}NO^{5}$. Zur Isolirung des Jervins krystallisirt man die Fractionen II, bezüglich III zunächst wiederholt aus siedendem Aether um, führt alsdann die Base in das schwer lösliche Sulfat über — Rubijervinsulfat bleibt in den Mutterlaugen — und scheidet hieraus schliesslich die freie Base durch Kochen mit Natriumcarbonat und Alkohol ab. Vergl. auch G. Salzberger, Archiv der Pharmacie 1890, S. 462 u. f.

Das Jervin: $C^{26}H^{37}NO^{3}$ (Wright, Luff, Salzberger), bildet lockere, weisse, bei 238° C. schmelzende, 2 Mol. Wasser enthaltende Krystalle, welche kaum in Wasser, schwer in Aether und in Benzol, leicht in Chloroform und in siedendem Alkohol löslich sind. Concentrirte Schwefelsäure färbt dasselbe zunächst gelb, allmälig braun und schliesslich grünlichbraun; auf Zusatz von Rohrzucker tritt eine Blaufärbung ein. Von den Salzen des Jervins sind das essigsaure und phosphorsaure in Wasser leicht löslich, das salzsaure, salpetersaure und schwefelsaure dagegen schwer löslich und daher leicht krystallisirbar. Das Golddoppelsalz: $C^{26}H^{37}NO^{3}, HCl + AuCl^{3}$, ist nur krystallinisch.

Das Rubijervin: $C^{26}H^{43}NO^{2} + H^{2}O$, bildet farblose, bei 240 bis 246° C. schmelzende Krystalle. Sein Sulfat ist in verdünnter Schwefelsäure leicht löslich. Concentrirte Schwefelsäure löst die freie Base mit gelber, allmälig in Orangegelb und schliesslich in Braunroth übergehender Farbe. Beim Er-

wärmen der Lösung in Phosphorsäure auf dem Wasserbade tritt Violettfärbung auf (Wright, Luff, Salzberger).

Das Pseudojervin: $C^{29}H^{43}NO^{7}$, ist von den krystallisirbaren Basen des *Veratrum album* in Aether am schwersten löslich. Aus Alkohol, in dem es ebenfalls sehr schwer löslich ist, krystallisirt es in dünnen, sechsseitigen Tafeln. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit grüner Farbe. Es schmilzt bei 299° C. Sein Sulfat ist schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser löslich (Wright, Luff, Salzberger).

Das Protoveratrin: $C^{32}H^{51}NO^{11}$, ist die giftigste der Veratrumbasen. Zur Darstellung dieses Alkaloids wird das Rhizompulver zunächst mit Petroleumäther entfettet und dann mit Alkohol von 80 Proc. erschöpft. Das von Alkohol befreite Extract wird hierauf mit essigsäurehaltigem Wasser extrahirt, aus der Lösung Jervin und Rubijervin mit fester Metaphosphorsäure gefällt, das Filtrat hiervon mit Ammoniak alkalisch gemacht und sofort mit Aether ausgeschüttelt. Beim Abdestilliren des Aethers scheidet sich das Protoveratrin schon krystallinisch aus und kann dann durch Umkrystallisiren aus starkem Alkohol gereinigt werden. Kleine, glänzende, monokline, bei 245 bis 250° C. unter Schwärzung schmelzende Krystalle, die in fast allen Lösungsmitteln schwer löslich sind. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit grüner, allmälig in Blau und schliesslich in Violett übergehender Farbe (Salzberger).

Protoveratridin: $C^{26}H^{45}NO^{8}$, ist vielleicht nur ein Spaltungsproduct des Protoveratrins. Dasselbe wird gewonnen, indem man ein Gemisch aus 10 Thln. Rhizompulver, 3 Thln. Barythydrat und 5 Thln. Wasser wiederholt mit Aether ausschüttelt. Nach dem Abdestilliren des Aethers scheidet sich allmälig ein krystallinisches Gemisch von viel Jervin und wenig Protoveratridin aus, das leicht durch heissen absoluten Alkohol, worin das Protoveratridin fast unlöslich ist, getrennt werden kann. Durch Umkrystallisiren aus viel heissem Chloroform resultirt das Protoveratridin in Form von farblosen, vierseitigen Blättchen, die bei 265° C. schmelzen. Concentrirte Schwefelsäure löst es zunächst mit violetter, dann kirschrother Farbe (Salzberger).

Das Rhizom von *Veratrum viride* enthält dieselben Alkaloide, wie das von *V. album*, jedoch in geringerer Menge. In beiden Veratrumarten sollen sich auch geringe Mengen von Veratrin (?) und von einer meist amorphen Base, Veratroidin (?), vorfinden. Das Veratroidin: $C^{24}H^{37}NO^{7}$, ist nach Tobien eine amorphe, in Wasser ziemlich leicht lösliche, giftige Base, die auch von Alkohol, Aether und Chloroform gelöst wird. Gegen concentrirte Schwefelsäure verhält es sich wie das Veratrin, gegen Schwefelsäure und Zucker wie das Sabadillin. Von concentrirter Salzsäure wird es in der Kälte mit röthlicher Farbe gelöst, jedoch verschwindet die Färbung beim Erwärmen.

Aconitumbasen.

Die wirksamen Bestandtheile der verschiedenen Aconitumarten bestehen aus Gemischen mehrerer Alkaloide, deren Natur und Mengenverhältnisse sowohl von der Art der betreffenden Pflanze, als auch von den Wachsthumsverhältnissen derselben wesentlich beeinflusst werden. Die chemische Kenntniss der Aconitumbasen, speciell des Aconitins, lässt zur Zeit (1900) noch Vieles zu wünschen übrig.

1. Alkaloide aus *Aconitum Napellus*.

Die Hauptmenge der Basen, welche in den Knollen von *Aconitum Napellus* enthalten ist, bildet ein krystallisirbares Alkaloid, das Aconitin,

dem vielleicht geringe und zwar wechselnde Mengen von krystallisirbarem Pseudoaconitin und von amorphen Basen beigemischt sind. Die als Pikroaconitin bezeichnete Aconitumbase besteht aus Benzoylaconin (Isoaconitin), das als Napellin bezeichnete amorphe Alkaloid, welches neben Pikroaconitin in den Knollen von *Aconitum Napellus* und von anderen Aconitumarten enthalten sein soll, vielleicht nur aus einem Gemisch von Aconitin mit Benzoylaconin, Aconin und anderen Zersetzungsproducten der eigentlichen Aconitumbasen. Nach Mandelin enthalten die Knollen von *Aconitum Napellus* kein Pseudoaconitin, sondern nur Aconitin und amorphe Basen.

Aconitin.

Geschichtliches. Das Aconitin ist im unreinen Zustande zuerst von Geiger und Hesse im Jahre 1833 aus dem Kraut von *Aconitum Napellus* dargestellt. Im krystallisirten Zustande bereiteten dasselbe Groves (1862) und später Duquesnel (1871). In chemischer Reinheit ist es erst (1876) von Wright und Luff isolirt und durch die Formel $C^{33}H^{43}NO^{12}$ charakterisirt worden. Nach Jürgens kommt dem Aconitin die Formel $C^{33}H^{47}NO^{12}$ zu, nach Dunstan dagegen $C^{33}H^{45}NO^{12}$, nach Ehrenberg und Purfürst $C^{32}H^{43}NO^{11}$ und endlich nach Freund $C^{34}H^{47}NO^{11}$. Welche von diesen Formeln die richtige ist, lässt sich zur Zeit noch nicht angeben.

Vorkommen. Das Aconitin findet sich gebunden an Aconitsäure, neben anderen Basen (siehe oben), besonders in dem Kraut (0,3 Proc.) und in den Knollen (0,56 Proc.) von *Aconitum Napellus*. In geringerer Menge soll dasselbe auch in den Knollen von *Aconitum ferox, A. Stoerkeanum, A. variegatum, A. Anthora, A. paniculatum, A. Lycoctonum* und verwandten Aconitumarten vorkommen (?).

Darstellung. Behufs Gewinnung von reinem Aconitin extrahirt man fein gepulverte Aconitknollen bei mässiger Wärme zwei- bis dreimal mit Alkohol von 90 bis 91 Proc., welcher mit Weinsäure angesäuert ist, befreit alsdann die mit einander gemischten Auszüge, nach der Filtration, bei gelindester Wärme, durch Destillation (am besten im Vacuum) von Alkohol und fügt hierauf zu dem Destillationsrückstand so viel Wasser hinzu, als erforderlich ist, um das beigemengte Harz und Fett vollständig abzuscheiden. Nachdem sich die saure Flüssigkeit durch mehrtägiges Stehen geklärt hat, wird dieselbe filtrirt und hierauf mit Petroleumäther so oft ausgeschüttelt, als letzterer sich durch Aufnahme von Harz etc. noch gelb färbt. Aus der auf diese Weise gereinigten Flüssigkeit scheidet man alsdann durch Zusatz von Natriumcarbonat das Aconitin ab, sammelt dasselbe, wäscht es aus und löst es in Aether auf. Zur weiteren Reinigung entzieht man hierauf der ätherischen Lösung das Alkaloid durch Schütteln mit sehr verdünnter wässeriger Weinsäurelösung, scheidet es aus letzterer wieder durch Natriumcarbonat ab, löst es von Neuem in Aether und überlässt die ätherische Lösung endlich durch freiwillige Verdunstung der Krystallisation. Die hierbei sich ausscheidenden Krystalle sind jedoch noch kein reines Aconitin; es haftet denselben immer noch eine geringe Menge von amorphen Beimengungen an, die auch durch wiederholte Umkrystallisation aus Aether nicht zu entfernen sind. Die vollständige Reinigung gelingt am besten, wenn man die annähernd durch Umkrystallisation aus Aether gereinigte Base in ein Salz, vielleicht das bromwasserstoffsaure, überführt, dieses durch Umkrystallisation reinigt und endlich daraus die freie Base von Neuem wieder abscheidet.

Eigenschaften. Das reine Aconitin bildet farblose, tafelförmige, nach

Ehrenberg und Purfürst bei 194° C., nach Freund bei 197 bis 198° C. schmelzende, rhombische Krystalle, welche schwer löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol, fast unlöslich in Petroleumäther sind.

Das reine Aconitin löst sich nach Dragendorff in 64 Thln. absoluten und in 40 Thln. officinellen Aethers, in 37 Thln. absoluten Alkohols, 24 Thln. Alkohol von 90 Proc., 726 Thln. Wasser, 2806 Thln. Petroleumäther und 5,5 Thln. Benzol.

Die Auflösungen zeigen alkalische Reaction und lenken den polarisirten Lichtstrahl nach links ab. Die wässerige Lösung des Aconitins zeigt einen äusserst scharfen, anhaltend brennenden, jedoch nicht bitteren Geschmack. Der intensiv bittere Geschmack, welchen das Aconitin im nicht ganz reinen Zustande zeigt, wird durch eine Beimengung von amorphem, als Picroaconitin bezeichnetem Alkaloid (vergl. oben) bedingt. Das Aconitin wirkt in hohem Maasse giftig — Herzstillstand, Hemmung der Blutcirculation und Lähmung der Nervenendigungen hervorrufend —. Obschon das Aconitin erst bei 194° C. schmilzt, so erweicht es doch bereits, wenn es mit einer zu seiner Lösung ungenügenden Menge Wasser gekocht wird. Concentrirte Schwefelsäure löst das reine Aconitin ohne Färbung auf; ebenso verhält sich concentrirte Salpetersäure. Wird die reine Base vorsichtig mit officineller Phosphorsäure eingedampft, so tritt entweder keine oder doch nur eine äusserst schwache röthliche Färbung auf (vergl. deutsches Aconitin). Durch Phosphomolybdänsäure, Jod-Jodkalium, Kalium-Quecksilberjodid, Kalium-Wismuthjodid, Gerbsäure und Goldchlorid wird das Aconitin noch in sehr starker Verdünnung angezeigt, wogegen Platinchlorid, Quecksilberchlorid und Pikrinsäure erst in concentrirten Lösungen Fällungen verursachen. In schwach essigsaurer Lösung scheidet Jodkalium krystallinisches, schwer lösliches Aconitinhydrojodid ab (Jürgens).

Ueber die Verschiedenheiten in dem Verhalten von Aconitin und Pseudoaconitin gegen Aetzkali etc., sowie gegen rauchende Salpetersäure und alkoholische Kalilauge, siehe Pseudoaconitin und englisches Aconitin.

Wird das Aconitin mehrere Stunden lang mit Wasser gekocht, so scheidet sich nach dem Erkalten (nach Freund) das benzoësaure Salz des Benzoyl-Aconins: $C^{32}H^{45}NO^{10}$, $C^{7}H^{6}O^{2}$, in farblosen, bei 202 bis 203° C. schmelzenden Krystallen ab, indem das Aconitin: $C^{34}H^{47}NO^{11}$, hierbei zunächst in Essigsäure und Benzoyl-Aconin: $C^{32}H^{45}NO^{10}$, und letzteres alsdann weiter in Benzoësäure und Aconin: $C^{25}H^{41}NO^{9}$, zerfällt:

$$C^{34}H^{47}NO^{11} + H^{2}O = CH^{3}—CO.OH + C^{32}H^{45}NO^{10}$$
$$C^{32}H^{45}NO^{10} + H^{2}O = C^{6}H^{5}—CO.OH + C^{25}H^{41}NO^{9}.$$

Die gleiche Spaltung wird auch durch alkoholische Kalilauge bewirkt. Das Aconitin würde hiernach als Acetyl-Benzoyl-Aconin anzusehen sein.

Das Benzoyl-Aconin: $C^{32}H^{45}NO^{10}$, Picroaconitin, Isoaconitin, bildet eine amorphe, intensiv bitter schmeckende Base, deren Benzoat, Hydrochlorid, Hydrobromid und Hydrojodid krystallisirbar sind.

Das Aconin: $C^{26}H^{39}NO^{11}$ nach Wright, $C^{25}H^{41}NO^{9}$ nach Freund, $C^{26}H^{41}NO^{11}$ nach Dunstan, ist eine amorphe, bei 130° C. schmelzende, bitter schmeckende Base, welche leicht in Wasser, Alkohol und Chloroform, nicht dagegen in Aether löslich ist. Sein Hydrochlorid ist leicht krystallisirbar. Es reducirt Gold- und Silbersalze, sowie alkalische Kupferlösung, letztere jedoch erst beim Erwärmen. Wird die salzsaure Lösung des Aconins auf 140° C. erhitzt, so wird aus dieser Base 1 Mol. $H^{2}O$ abgespalten und amorphes Apoaconin: $C^{26}H^{37}NO^{10}$, gebildet (Wright).

Wird Aconitin mit Methylalkohol auf 120 bis 130° C. erhitzt, so wird Essigsäure abgespalten und Methyl-Benzoyl-Aconin, eine gut krystallisirende, bei 210 bis 211° C. schmelzende Base, gebildet. Dieselbe ist in Alkohol, Aether und Benzol löslich; ihre Salze sind krystallisirbar (Dunstan).

Verdünnte Mineralsäuren, auch concentrirte Weinsäurelösung spalten schon in der Kälte 1 Mol. Wasser aus dem Aconitin ab und erzeugen hierdurch Apoaconitin: $C^{33}H^{41}NO^{11}$ (Wright), welches aus Aether krystallisirt erhalten werden kann und bei 185 bis 186° C. schmilzt. Es bildet ein krystallisirbares Nitrat und Hydrobromid. Nach Mandelin und nach Freund existirt das Apoaconitin nicht, sondern ist identisch mit Aconitin.

Durch Erhitzen mit Essigsäure- und mit Benzoësäureanhydrid wird das Aconitin unter Abspaltung von 1 Mol. H^2O in Acetylapoaconitin: $C^{33}H^{40}(C^2H^3O)NO^{11}$, bezüglich in Benzoylapoaconitin: $C^{33}H^{40}(C^7H^5O)NO^{11}$, übergeführt (Wright).

Beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure werden 4 Mol. CH^3J aus dem Aconitin gebildet (Ehrenberg, Purfürst).

Aconitinsalze. Von den Salzen des Aconitins ist das chlorwasserstoffsaure: $\overline{Aco.}, HCl + 3H^2O$, das bromwasserstoffsaure: $\overline{Aco.}, HBr + 2^1/_2 H^2O$, das jodwasserstoffsaure: $\overline{Aco.}, HJ + 3^1/_2 H^2O$, und das salpetersaure: $\overline{Aco.}, HNO^3$, krystallisirbar [$\overline{Aco.}$ = Aconitin]. Das Gleiche gilt von dem Phosphat, Sulfat und Salicylat. Das Golddoppelsalz ist zunächst amorph, lässt sich aber durch Umkrystallisiren aus verdünntem Aceton oder Alkohol in Krystalle verwandeln.

Die wässerige Lösung der reinen Aconitinsalze wird noch in einer Verdünnung von 1 : 1000 durch Kaliumpermanganatlösung blutroth gefällt, indem sich krystallinisches Aconitinpermanganat ausscheidet (Dunstan, Carr).

Zur Bestimmung des Alkaloidgehaltes im *Extractum Aconiti* verfährt man, unter Anwendung von 2 g, wie bei dem *Extractum Strychni* (s. S. 1394). Zur Ausschüttelung der von Ammoniak befreiten Chloroform-Aetherlösung sind jedoch nur 25 ccm $^1/_{100}$-Normal-Salzsäure anzuwenden. Der Alkaloidgehalt der *Tubera Aconiti* und der *Folia Aconiti* ist wie der der *Semen Strychni*, der Alkaloidgehalt der *Tinctura Aconiti* wie der der *Tinctura Strychni* zu ermitteln (s. dort). Zur Ausschüttelung der von Ammoniak befreiten Chloroform-Aetherlösung genügen jedoch hier 10 ccm $^1/_{100}$-Normal-Salzsäure. Die Berechnung der gefundenen Alkaloide pflegt auf Aconitin zu geschehen, obschon in den Aconitinknollen und noch mehr in den daraus dargestellten Präparaten auch noch andere Basen, die zum Theil Zersetzungsproducte des Aconitins sind, enthalten sind. Bei Annahme der Dunstan'schen Aconitinformel entspricht 1 ccm $^1/_{100}$-Normal-Salzsäure 0,00647 g Aconitin, unter Benutzung der Freund'schen Formel 0,00645 g. Gutes *Extractum Aconiti* enthält unter diesen Voraussetzungen 3 bis 3,5 Proc. Alkaloide.

Ueber das Pikroaconitin, welches neben Aconitin in den Knollen von *Aconitum Napellus* in wechselnden Mengen vorhanden sein soll, siehe oben. Ueber das Pseudoaconitin und das Napellin, welche ebenfalls in den Knollen von *Aconitum Napellus*, wenn auch nur in geringer Menge, vorkommen sollen, siehe unten.

Handelssorten des Aconitins.

a. Deutsches Aconitin, *Aconitum germanicum.* Das früher im Handel befindliche, sogenannte deutsche Aconitin, welches aus den Knollen

von *Aconitum Napellus*, gewöhnlich in der im Nachstehenden erörterten Weise, dargestellt wurde, bestand aus einem wechselnden Gemisch sämmtlicher in jenen Knollen enthaltener Basen, besonders dem Aconitin und dessen Zersetzungsproducten, dem Apoaconitin (?) und dem Aconin. Ob in dem deutschen Aconitin auch Pseudoaconitin und dessen Zersetzungsproducte vorkamen, ist zweifelhaft (vergl. S. 1422). Die Wirksamkeit dieses Präparates musste naturgemäss eine sehr schwankende und unzuverlässige sein; sie hing ab von der Menge reinen, unzersetzten Aconitins, welche in demselben enthalten war.

Darstellung. Zur Gewinnung des deutschen Aconitins extrahirte man gepulverte Aconitknollen bei mässiger Wärme wiederholt mit Alkohol, destillirte letzteren hierauf von den gemischten und filtrirten Auszügen im Wasserbade ab, verdünnte den Destillationsrückstand, nach dem Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure, mit Wasser und filtrirte das ausgeschiedene Harz und Fett von der geklärten Flüssigkeit ab. Nach Entfernung der letzten Antheile von Harz etc. durch Ausschütteln der sauren Flüssigkeit mit Aether oder Petroleumäther schied man aus letzterer die Basen durch Zusatz von Natriumcarbonat ab, sammelte dieselben nach 24stündigem Stehen, wusch sie mit wenig Wasser aus und extrahirte die Masse nach dem Trocknen wiederholt mit Aether. Die auf diese Weise gewonnenen ätherischen Lösungen wurden alsdann durch Destillation von Aether befreit, der Rückstand mit Wasser, welches mit etwas Schwefelsäure angesäuert war, aufgenommen und die erzielte Lösung mit reiner Thierkohle entfärbt. Die filtrirte und eventuell durch Eindampfen etwas concentrirte Lösung der schwefelsauren Salze der Aconitumbasen wurde schliesslich durch verdünntes Ammoniak fractionirt gefällt. Hierbei wurden die ersten, gewöhnlich etwas gefärbt erscheinenden Antheile des entstehenden Niederschlages gesondert, und wurde erst dann mit dem Ammoniakzusatz weiter so lange fortgefahren, bis ein Ueberschuss desselben sich durch den Geruch kenntlich machte. Der hierdurch entstandene weisse Niederschlag wurde nach 24stündigem Stehen gesammelt, mit wenig kaltem Wasser ausgewaschen und schliesslich bei niedriger Temperatur getrocknet. In Anbetracht der leichten Zersetzbarkeit der Aconitumbasen ist bei der Darstellung derselben überhaupt die Anwendung hoher Temperaturen, starker Mineralsäuren und ätzender Alkalien möglichst zu vermeiden.

Eigenschaften. Das nach vorstehenden Angaben dargestellte, sogenannte deutsche Aconitin bildet ein weisses oder gelblichweisses, geruchloses, amorphes, luftbeständiges, alkalisch reagirendes Pulver von bitterem, hintennach scharfem, im Schlund kratzendem Geschmack. In kaltem Wasser ist es nur wenig löslich; in heissem Wasser backt es zu einer weichen, harzartigen Masse zusammen, die sich allmälig in einer grösseren Menge auflöst. Von Wasser, Alkohol, Aether und von anderen Lösungsmitteln wird das sogenannte deutsche Aconitin leichter gelöst als das englische. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit gelber Farbe auf, allmälig (in zwei bis drei Stunden) geht die Färbung in Gelbroth und endlich durch Rothbraun und Braun in Violettroth über (Dragendorff). Dampft man das deutsche Aconitin mit 1 bis 2 ccm officineller Phosphorsäure im Wasserbade oder unter stetem Umrühren über einer sehr kleinen Flamme in einem Porcellanschälchen ein, so tritt bei einer gewissen Concentration eine mehr oder minder intensive Violettfärbung auf — Herbst — (vergl. Delphinin und Digitalin [1]). Ebenso wie das deutsche Aconitin verhält sich das aus Organen

[1]) Mecke isolirte aus gefaulten Leichentheilen ein Ptomaïn, welches mit Schwefelsäure und mit Phosphorsäure eine ähnliche Violettfärbung zeigte.

von Thieren isolirte Aconitin, die mit diesem Alkaloid vergiftet waren. Da reines Aconitin diese Reactionen nicht liefert, so dürften dieselben nur durch die Gegenwart eines Zersetzungsproductes des Aconitins oder durch ein Nebenalkaloid veranlasst werden. Gegen die allgemeinen Alkaloidreagentien verhält es sich dem krystallisirten Aconitin sehr ähnlich.

Bei dem Nachweis des deutschen Aconitins, bezw. des Aconitins überhaupt, in toxikologischen Fällen ist neben dem Verhalten gegen Phosphorsäure, in Ermangelung von empfindlichen und charakteristischen Reactionen, in erster Linie die physiologische Wirkung desselben ins Auge zu fassen. Bei der Abscheidung des Aconitins aus den betreffenden Untersuchungsobjecten ist die Anwendung hoher Temperaturen, starker Mineralsäuren und ätzender Alkalien möglichst zu vermeiden.

b) Das französische Aconitin oder das Aconitin von Hottot und Liégeois stimmt in seinem chemischen und physikalischen Verhalten, sowie im Wesentlichen auch in seiner physiologischen Wirkung mit gutem deutschen Aconitin überein. Die Bereitungsweise dieses Präparates entspricht im Allgemeinen der im Vorstehenden für deutsches Aconitin angegebenen und unterscheidet sich davon nur dadurch, dass die Basen vor der fractionirten Fällung mit Ammoniak noch insofern einer Reinigung unterworfen werden, als sie aus der schwefelsauren Flüssigkeit durch ein Alkali ausgefällt und nochmals in Aether gelöst werden.

Das Aconitin von Duquesnel oder das *Aconitine pure* oder *A. cristallisé* kommt bezüglich seiner Reinheit und Wirksamkeit von den Aconitinen des Handels der reinen, krystallisirten Base am nächsten. Seine Darstellungsweise entspricht im Wesentlichen der des krystallisirten Aconitins (s. S. 1422).

c) Englisches Aconitin (s. S. 1429).

Prüfung. Die Prüfung und namentlich Werthschätzung und Identificirung der verschiedenen Aconitine des Handels, welche mit einiger Sicherheit nur durch die physiologische Wirkung bewirkt werden kann, ist mit grossen Schwierigkeiten verknüpft. Das deutsche Aconitin kennzeichnet sich durch die im Vorstehenden angegebenen Eigenschaften. Von dem englischen Aconitin (aus *Aconitum ferox*) unterscheidet es sich besonders durch sein Verhalten gegen schmelzendes Kalihydrat, gegen rauchende Salpetersäure, gegen Vanadinschwefelsäure und alkoholische Kalilauge (s. dort), sowie durch die schwierigere Krystallisirbarkeit und vielleicht auch durch das Verhalten in kochendem Wasser. Die Löslichkeitsverhältnisse in Wasser, Aether und Chloroform sind kaum geeignet, um Aconitin aus *Aconitum Napellus* und aus *A. ferox* von einander zu unterscheiden (s. dort).

Für arzneiliche Zwecke sollte entweder nur chemisch reines, krystallisirtes Aconitin, oder chemisch reines, krystallisirtes Pseudoaconitin angewendet werden, deren Reinheit sich schon durch die äussere Form und deren Identität sich meist durch den Schmelzpunkt und das Verhalten gegen rauchende Salpetersäure und Kalilauge (siehe Pseudoaconitin) feststellen lassen wird. Wenn die Aconitumbasen überhaupt einen ständigen Platz im Arzneischatz finden sollen, so ist es geboten, nur chemische Individuen zur Anwendung zu bringen und nicht wechselnde Gemenge von zum Theil unbekannter Zusammensetzung, wie solche unter der Bezeichnung deutsches, französisches, englisches Aconitin etc. noch im Handel vorkommen.

Aconellin nennen T. und H. Smith eine aus dem Saft der Knollen von *Aconitum Napellus* dargestellte Base, welche in ihrem Verhalten eine ge-

wisse Aehnlichkeit mit dem Narcotin zeigt. Das durch Auspressen der Wurzeln und Eindampfen gewonnene Extract wird zur Darstellung des Aconellins mit Alkohol behandelt, die Lösung mit etwas Kalkmilch versetzt und nach der Filtration mit Schwefelsäure angesäuert. Hierauf destillirt man den Alkohol ab, befreit den wässerigen Rückstand durch Filtriren von dem ausgeschiedenen Harz und Fett und versetzt alsdann die klare Flüssigkeit mit so viel Natriumcarbonat, dass dieselbe noch schwach sauer reagirt. Bei längerem Stehen scheidet sich das Aconellin krystallinisch ab, während Aconitin etc. gelöst bleiben. Das Aconellin ist durch Umkrystallisation aus Alkohol leicht zu reinigen. Es bildet farblose Krystalle, die in Wasser fast unlöslich sind, sich aber in 300 Thln. kaltem und 10 Thln. siedendem Weingeist, sowie auch in Aether und Chloroform lösen. Es färbt sich mit concentrirter Schwefelsäure und etwas Salpeter blutroth.

2. Alkaloide aus *Aconitum ferox*.

Die Knollen des in Indien und im Himalaya heimischen *Aconitum ferox* enthalten nur sehr geringe Mengen von Aconitin; der wirksame Bestandtheil dieser Aconitknollen besteht im Wesentlichen aus krystallisirbarem Pseudoaconitin: $C^{36}H^{49}NO^{12}$, dem geringe Mengen eines amorphen, bis jetzt nicht näher bekannten Alkaloids beigemengt sind. Nach Mandelin ist in den Knollen von *Aconitum ferox* gar kein Aconitin enthalten.

Pseudoaconitin: $C^{36}H^{49}NO^{12}$.

Moleculargewicht: 687.

(In 100 Theilen, C: 62,88; H: 7,13; N: 2,04; O: 27,95.)

Syn: *Pseudoaconitinum*, Pseudoaconitin, Nepalin, Acraconitin.

Geschichtliches. Mit der Untersuchung des Pseudoaconitins beschäftigten sich besonders Wright und Luff, Dunstan und Carr, Freund und Niederhofheim, die übereinstimmend dieser Base die Formel $C^{36}H^{49}NO^{12}$ zuertheilten.

Darstellung. Um das Pseudoaconitin aus den Knollen von *Aconitum ferox* zu gewinnen, bedient man sich am geeignetsten des Verfahrens, welches zur Darstellung von krystallisirtem Aconitin aus den Knollen von *Aconitum Napellus* (s. S. 1422) Verwendung findet. Zur vollständigen Reinigung ist jedoch das Pseudoaconitin nicht in das bromwasserstoffsaure, sondern in das leicht krystallisirende, salpetersaure Salz überzuführen und aus letzterem nach genügender Umkrystallisation alsdann die freie Base wieder abzuscheiden. Die Anwendung von Alkohol, welcher mit einer Mineralsäure angesäuert ist, empfiehlt sich nicht zur Darstellung des Pseudoaconitins, da hierdurch leicht eine theilweise Zersetzung desselben (s. unten) herbeigeführt wird.

Eigenschaften. Das Pseudoaconitin scheidet sich aus Aether oder besser noch aus einem Gemisch von Aether und Petroleumäther bei langsamer Verdunstung in durchsichtigen Nadeln oder in körnigen Krystallen aus, bei rascher Verdunstung verbleibt es als eine amorphe, syrupöse Masse. Es schmilzt bei 212° C. (Freund, Niederhofheim) zu einer zähen, durchsichtigen Flüssigkeit. Wird das Pseudoaconitin über seinen Schmelzpunkt erhitzt, so wird Essigsäure abgespalten und amorphes Pyropseudoaconitin: $C^{34}H^{45}NO^{10}$, gebildet (Dunstan, Carr). In Wasser und in ätzenden Alkalien ist das Pseudoaconitin nur wenig löslich. In Alkohol und in Aether ist es leichter löslich, als das krystallisirte Aconitin. Die Lösungen des Pseudo-

aconitins sind linksdrehend; sie zeigen alkalische Reaction und äusserst brennenden, jedoch nicht bitteren Geschmack. Die Wirkung des Pseudoaconitins ist eine stark giftige. Von den Salzen des Pseudoaconitins sind das Nitrat: $C^{36}H^{49}NO^{12}$, $HNO^3 + 3\,H^2O$, (nach Freund ist das Nitrat wasserfrei und schmilzt bei 185 bis 186° C.) und das Bromid: $C^{36}H^{49}NO^{12}$, $HBr + 2\,H^2O$, krystallisirbar; das salzsaure, schwefelsaure, essigsaure und oxalsaure Pseudoaconitin krystallisiren nicht, dagegen scheidet sich das Golddoppelsalz aus verdünnter Lösung deutlich krystallinisch aus. Jodkalium ruft in der Lösung des Pseudoaconitins in sehr verdünnter Essigsäure zunächst eine ölige Fällung hervor, welche bei gelindem Erwärmen jedoch krystallinisch erstarrt. Rhodankalium bewirkt noch in sehr verdünnten Lösungen des Pseudoaconitins eine krystallinische Fällung. In seinem Verhalten gegen die allgemeinen Alkaloidreagentien zeigt das Pseudoaconitin viel Aehnlichkeit mit dem Aconitin: durch Quecksilberjodid-Jodkalium, Jod-Jodkalium, Gerbsäure, Goldchlorid wird es noch in starker Verdünnung gefällt. Platinchlorid verursacht nur in concentrirter Lösung einen Niederschlag. Mit concentrirter Schwefelsäure und concentrirter Phosphorsäure liefert das reine Pseudoaconitin keine bemerkenswerthen Farbenreactionen. Das aus Organen von Thieren, die mit Pseudoaconitin vergiftet sind, isolirte Alkaloid verhält sich jedoch ähnlich wie das deutsche Aconitin (s. S. 1425) — Dragendorff —.

Dampft man eine kleine Menge des Pseudoaconitins in einer Porcellanschale mit einigen Tropfen rauchender Salpetersäure im Wasserbade ein, so verbleibt ein gelber Rückstand, welcher beim Befeuchten mit alkoholischer Kalilauge (1 : 10) eine schön purpurrothe Färbung annimmt (nach Jürgens noch mit $^1/_{50}$ mg). Wird Pseudoaconitin mit concentrirter Schwefelsäure vorsichtig erwärmt und hierauf mit einigen Tropfen Vanadinschwefelsäure (s. S. 1368) versetzt, so tritt eine violettrothe Färbung auf. Aconitin liefert obige Reactionen nicht (Mandelin).

Wird das Pseudoaconitin mit Wasser mehrere Stunden lang gekocht, so zerfällt es in Essigsäure und Pikropseudoaconitin: $C^{34}H^{47}NO^{11}$. Beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge wird letztere Base dann weiter in Dimethylprotocatechusäure: $C^9H^{10}O^4$ (Veratrumsäure, s. S. 1084), und in Pseudoaconin: $C^{25}H^{39}NO^8$, gespalten (Freund):

a) $C^{36}H^{49}NO^{12} + H^2O = C^{34}H^{47}NO^{11} + C^2H^4O^2$

b) $C^{34}H^{47}NO^{11} + H^2O = C^{25}H^{39}NO^8 + C^9H^{10}O^4$

Das Pseudoaconitin würde hiernach als Acetyl-Veratroyl-Pseudoaconin anzusehen sein.

Das Pikropseudoaconitin: $C^{34}H^{47}NO^{11}$, bildet weisse, bei 210° C. schmelzende Krystalle, welche kein krystallinisches Nitrat liefern. Das Pseudoaconin: $C^{25}H^{39}NO^8$, ist eine firnissartige, im Wasserbade schmelzende Masse, welche sich mit Aceton zu einer in rhombischen Tafeln krystallisirenden, bei 86 bis 87° C. schmelzenden Verbindung $C^{25}H^{39}NO^8 + C^3H^6O$ vereinigt.

Mineralsäuren wirken schon in grosser Verdünnung, und zwar schon in der Kälte, allmälig zersetzend auf das Pseudoaconitin ein. Als Hauptzersetzungsproduct tritt hierbei nach Wright und Luff neben Pseudoaconin, Apopseudoaconitin: $C^{36}H^{47}NO^{11}$, auf. Letzteres ist dem Pseudoaconitin sehr ähnlich, nur ist es etwas schwieriger in Alkohol und Aether löslich als jenes. Lufttrocken enthält es 1 Mol. Krystallwasser; entsprechend dem Pseudoaconitin liefert es ein krystallisirbares Nitrat und Golddoppelsalz. Durch Erhitzen mit Eisessig sowie mit Benzoësäureanhydrid auf 100° C. wird das Pseudoaconitin unter Abspaltung von 1 Mol. Wasser in Acetylapo-

pseudoaconitin: $C^{36}H^{46}(C^2H^3O)NO^{11}$, bezüglich in Benzoylapopseudoaconitin: $C^{36}H^{46}(C^7H^5O)NO^{11}$, übergeführt.

Englisches Aconitin, *Aconitinum anglicum*, Morson'sches Aconitin. Mit obigem Namen bezeichnet man gewöhnlich[1]) ein im Handel befindliches Gemisch von Alkaloiden, welches aus den Knollen von *Aconitum ferox* in einer ähnlichen Weise gewonnen wird, wie das deutsche Aconitin aus den Knollen von *Aconitum Napellus*. Ein derartiges Präparat enthält als Hauptbestandtheil (65 bis 70 Proc.) Pseudoaconitin; gleichzeitig finden sich darin geringe Mengen (0,6 bis 1,2 Proc.) von Aconitin, sowie wechselnde Quantitäten (25 bis 30 Proc.) von Pseudoaconin und von amorphen Basen. Das Morson'sche englische Aconitin ist meist ein fein vertheiltes, schmutzigweisses, sehr anhaftendes, alkalisch reagirendes Pulver, welches anhaltend brennend, aber nicht bitter schmeckt. Dasselbe schmilzt nicht in kochendem Wasser. Concentrirte Schwefelsäure färbt sich damit nicht, ebenso wenig ruft Phosphorsäure eine violette Färbung hervor, wenn sie damit vorsichtig eingedampft wird. Sowohl das reine Pseudoaconitin, als auch das englische, nach obigen Angaben aus den Knollen von *Aconitum ferox* dargestellte Aconitin unterscheidet sich in seinem Verhalten gegen Wasser, Alkohol und Aether kaum von dem guten deutschen Aconitin. Ein bemerkenswerther Unterschied zwischen beiden Präparaten liegt in ihrem Verhalten gegen rauchende Salpetersäure und alkoholische Kalilauge, gegen Vanadinschwefelsäure (s. S. 1368) und gegen schmelzendes Kalihydrat. Versetzt man das reine Pseudoaconitin oder das englische, der Hauptmenge nach aus letzterer Base bestehende Aconitin in einem Silbertiegel mit überschüssigem, gepulvertem Kalihydrat und wenig Wasser, und erhitzt alsdann die Masse auf einer kleinen Flamme bis zum ruhigen Schmelzen, so enthält die Schmelze in Folge einer weiteren Zersetzung der zunächst gebildeten Veratrumsäure (vergl. oben) Protocatechusäure. Die filtrirte, mit Salzsäure schwach angesäuerte wässerige Lösung der Schmelze des englischen Aconitins wird daher die charakteristischen Eisenreactionen der Protocatechusäure (s. S. 1084) zeigen. Da das aus *Aconitum Napellus* dargestellte reine Aconitin, ebenso das gute deutsche Aconitin unter diesen Bedingungen Benzoësäure und keine Protocatechusäure, oder doch nur Spuren davon liefert, so würden hier jene Reactionen entweder ganz ausbleiben oder doch nur sehr undeutlich auftreten (Flückiger).

3. Alkaloide aus *Aconitum Lycoctonum*.

In dem Wurzelstock von *Aconitum Lycoctonum* ist nach Hübschmann kein Aconitin enthalten, wohl aber zwei andere, von ihm als Acolyctin und als Lycoctonin bezeichnete Basen. Nach den Untersuchungen von Wright sollen auch die Knollen von *Aconitum Lycoctonum* geringe Mengen von Aconitin und Pseudoaconitin enthalten. Nach der Ansicht letzteren Forschers ist dagegen das Acolyctin von Hübschmann identisch mit dem

---

[1]) Es kommen auch Aconitinpräparate unter obigen Bezeichnungen aus England in den Handel, welche nicht aus *Aconitum ferox*, sondern entsprechend dem deutschen Aconitin aus *Aconitum Napellus* und vielleicht auch noch aus anderen Aconitarten dargestellt werden. Das Verhalten des sogenannten englischen Aconitins ist daher nicht selten in chemischer, physikalischer und physiologischer Beziehung das gleiche wie das des deutschen Aconitins, bisweilen aber auch ein davon vollständig verschiedenes (s. oben).

Aconin, das Lycoctonin identisch mit dem Pseudoaconin (s. S. 1428), was jedoch von Mandelin entschieden in Abrede gestellt wird.

Nach Dragendorff und Spohn sind Acolyctin und Lycoctonin nur die Zersetzungsproducte zweier anderer, im *Aconitum Lycoctonum* präexistirender Basen, dem Myoctonin und dem Lycaconitin. Die Angaben, welche diese Forscher über letztere Alkaloide machen, sind noch sehr unsichere:

Myoctonin: $C^{27}H^{34}N^2O^6 + 5\,H^2O$, oder nach neueren Angaben $C^{40}H^{56}N^2O^{12}$ (?), bildet ein weisses, amorphes, in 80 Thln. Aether lösliches Pulver, welches bei 144° C. schmilzt und keine krystallisirbaren Salze liefert. Durch Erhitzen mit Wasser oder Alkalien geht es in Lycoctonin und in Lycoctoninsäure über.

Lycaconitin: $C^{27}H^{34}N^2O^6 + 2\,H^2O$, oder nach neueren Angaben $C^{44}H^{60}N^2O^{12}$ (?), ist ein amorphes, bei 116° C. schmelzendes Pulver, welches wenig löslich in Wasser, löslich in 16 Thln. Aether, leicht löslich in Alkohol, Chloroform und Benzol ist. Durch Erhitzen mit Wasser oder mit Natronlauge von 4 Proc. wird das Lycaconitin in die krystallisirbare, bei 90 bis 92° C. schmelzende Verbindung $(C^{24}H^{42}NO^7)^2 + 3\,H^2O$ verwandelt, die eine gewisse Uebereinstimmung mit dem Lycoctonin von Hübschmann zeigt. Gleichzeitig entsteht hierbei die in rhombischen Tafeln krystallisirbare Lycoctoninsäure: $C^{27}H^{18}N^2O^7$, deren Lösung durch Eisenchlorid rothbraun gefärbt wird, sowie Acolyctin: $C^{20}H^{33}NO^{10}$.

Das Acolyctin soll ein weisses, bitter schmeckendes, alkalisch reagirendes, amorphes Pulver bilden, welches in Wasser, Alkohol und Chloroform leicht löslich, in Aether aber unlöslich ist. Durch concentrirte Schwefelsäure soll es nicht gefärbt werden.

Das Lycoctonin scheidet sich (nach Hübschmann und nach Flückiger) aus seiner Lösung in Aether in lockeren, weissen Nadeln oder Prismen ab, welche gegen 100° C. schmelzen. In Wasser löst es sich nur wenig (1 : 800) zu einer alkalisch reagirenden, bitter schmeckenden Flüssigkeit auf. In Alkohol und in Chloroform ist es leicht löslich, etwas weniger leicht in Aether und in Petroleumäther. Wird das geschmolzene und zu einer amorphen, glasigen Masse erstarrte Lycoctonin den Dämpfen heissen Wassers ausgesetzt, oder mit Wasser befeuchtet, so geht es sofort wieder in den krystallisirten Zustand über. Die wässerige Lösung des Lycoctonins wird noch in starker Verdünnung durch Gerbsäure, Kalium-Wismuthjodid, Kalium-Quecksilberjodid, Jod-Jodkalium und Bromwasser gefällt. Concentrirte Schwefelsäure, Salpetersäure und Phosphorsäure lösen dasselbe ohne Färbung auf. Von den Salzen des Lycoctonins scheint das Sulfat und das Nitrat krystallisirbar zu sein. Als Gift wirkt das Lycoctonin weniger energisch als das Aconitin.

4. Alkaloide aus *Aconitum heterophyllum.*

Die Knollen des in den westlichen Gegenden des Himalaya-Gebirges (Simla, Kaschmir und Kumaon) wachsenden *Aconitum heterophyllum* enthalten ein amorphes, nicht giftiges Alkaloid, das Atesin: $C^{46}H^{74}N^2O^4$; in geringerer Menge scheint darin noch ein zweites, ebenfalls amorphes, bisher jedoch nicht näher bekanntes Alkaloid vorzukommen. Mit dem Atesin ist das Alkaloid der indischen Aconitknollen (Wakhma) identisch.

Das Atesin: $C^{46}H^{74}N^2O^4$, welches ähnlich wie das Aconitin dargestellt werden kann, bildet eine weisse, nicht krystallinische Masse, welche sich nur sehr wenig in Wasser, aber leicht und vollständig in Aether, absolutem

Alkohol und Benzol löst. Diese Lösungen schmecken rein bitter, ohne jeden scharfen und brennenden Nachgeschmack. Die verdünnte alkoholische Lösung schäumt stark beim Schütteln. Concentrirte Schwefelsäure erzeugt anfänglich eine schwach violette, dann röthliche und schliesslich dunkelrothe Färbung. Chlor-, Brom- und Jodwasserstoffsäure verbinden sich mit dem Alkaloid zu krystallisirbaren, schwer löslichen Salzen (v. Wasowick). Nach Dunstan ist das Atesin identisch mit Benzoyl-Aconin (s. S. 1423). Jowett ertheilt dem als farblosen Firniss isolirten Atesin die Formel $C^{22}H^{31}NO^2$; die alkoholische Lösung der freien Base ist linksdrehend, die der Salze rechtsdrehend.

Im *Aconitum paniculatum* soll ebenfalls ein bitteres, nicht näher bekanntes Alkaloid vorkommen, von dem die Blüthen 0,09, die Blätter 0,1 Proc. enthalten sollen.

5. Alkaloide aus japanischer Aconitwurzel.

Die japanischen, ihrer Abstammung nach noch nicht mit Sicherheit bekannten Aconitknollen (vielleicht von *Aconitum Fischeri*) enthalten nach Wright und Luff 0,18 Proc. krystallisirbaren Japaconitins: $C^{66}H^{88}N^2O^{21}$, und 0,17 Proc. amorpher, bis jetzt nicht näher bekannter Basen.

Das Japaconitin: $C^{66}H^{88}N^2O^{21}$ [1]), wird entsprechend dem krystallisirten Aconitin dargestellt. Es bildet, aus Aether krystallisirt, farblose, wohl ausgebildete, alkalisch reagirende, bei 184 bis 186° C. schmelzende Krystalle, welche denen des Aconitins sehr ähnlich sind. Sein bromwasserstoffsaures und sein salpetersaures Salz sind leicht krystallisirbar. Beim Kochen mit concentrirter Weinsäurelösung wird es nicht verändert; durch Erhitzen dagegen mit alkoholischer Kalilauge in Benzoësäure und in Japaconin: $C^{26}H^{41}NO^{10}$, gespalten. Letztere Basis bildet einen gelben, in Aether, Alkohol und Chloroform leicht löslichen, in Wasser unlöslichen Firniss.

Die Alkaloide von *Aconitum Lycoctonum*, *A. heterophyllum* und aus japanischen Aconitknollen haben bis jetzt keine arzneiliche Anwendung gefunden.

6. Alkaloide aus *Aconitum septentrionale*.

Die Knollen des in Lappland heimischen *Aconitum septentrionale* enthalten nach Rosendahl drei Alkaloide, das Lappaconitin: $C^{34}H^{48}N^2O^8$, das Septentrionalin: $C^{31}H^{48}N^2O^9$, und das Cynoctonin: $C^{36}H^{56}N^2O^{13}$. Von diesen Basen sind das Lappaconitin und das Cynoctonin durch intensive Krampfwirkung ausgezeichnet.

Das Lappaconitin, entsprechend dem krystallisirten Aconitin dargestellt, bildet grosse, farblose, hexagonale Krystalle von bitterem Geschmack. Es schmilzt bei 205° C. Es löst sich in 1470 Thln. Wasser, 126 Thln. absolutem Alkohol, 16 Thln. Benzol und 330 Thln. Aether. Letztere Lösung zeigt rothviolette Fluorescenz. Vanadinschwefelsäure löst es zunächst mit gelbrother, dann grüner Farbe. Durch längeres Erhitzen mit Natronlauge von 4 Proc. auf 150° C. wird das Lappaconitin in ein in Aether leicht lösliches, bei 98° C. schmelzendes, krystallinisches Alkaloid, ein in Aether schwer lösliches, bei 106° C. schmelzendes, krystallinisches Alkaloid und in

[1]) Nach Paul und Kingzett $C^{29}H^{43}NO^9$; nach Mandelin, nach Lubbe und nach Freund ist Japaconitin identisch mit Aconitin. Nach Dunstan kommt dem bei 204,5° C. schmelzenden Japaconitin die Formel $C^{34}H^{49}NO^{11}$ zu; die Wirkung und das Gesammtverhalten dieser Base soll dem des Aconitins sehr ähnlich sein, jedoch soll die Krystallform und das Drehungsvermögen Verschiedenheiten zeigen.

eine stickstofffreie, in feinen, bei 114° C. schmelzenden Nadeln krystallisirende Säure, die durch Eisenchlorid blauviolett gefärbt wird, gespalten.

Das Septentrionalin ist eine amorphe, bei 129° C. schmelzende, bitter schmeckende Base, welche sich in 58 Thln. Wasser, 1,7 Thln. absolutem Alkohol und in 2,1 Thln. Aether löst. Durch Erhitzen mit verdünnter Natronlauge auf 150° C. wird es in ein amorphes, bei 105° C. schmelzendes, in Aether leicht lösliches Alkaloid und in obige stickstofffreie Säure gespalten.

Das Cynoctonin ist ebenfalls amorph. Es schmilzt bei 137° C. An Wasser erfordert es 23 Thle., an Aether 1370 Thle. zur Lösung. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit rothbrauner Farbe. Bei der Vitali'schen Reaction (s. Atropin) liefert es eine blutrothe Färbung. Die Lösungen des Cynoctonins sind ebenso wie die des Lappaconitins und Septentrionalins rechtsdrehend.

Alkaloide der Stephanskörner.

Die Stephanskörner, die Samen von *Delphinium Staphisagria*, welche früher bereits von Lassaigne, Feunelle, Couerbe und Erdmann untersucht sind, enthalten neben etwas ätherischem und fettem Oel nach Marquis (1877) als wirksame Bestandtheile Delphinin: $C^{22}H^{35}NO^6$, Staphisagrin: $C^{22}H^{33}NO^5$, Delphisin: $C^{27}H^{46}N^2O^4$, und Delphinoidin: $C^{42}H^{68}N^2O^7$, Basen, deren Kenntniss jedoch noch eine sehr lückenhafte ist. Erdmann (1864) ertheilte dem Delphinin die Formel $C^{24}H^{35}NO^2$. Nach Koraw-Stojanow (1890) kommt dem Delphinin die Formel $C^{31}H^{49}NO^7$, dem Delphisin $C^{31}H^{49}NO^7$, dem Delphinoidin $C^{25}H^{42}NO^4$ zu.

Zur Darstellung dieser Alkaloide werden 1 bis 2 kg gemahlener Samen mit dem vierfachen Gewicht Alkohol von 90 Proc., der mit 5 bis 10 g Weinsäure versetzt ist, bei einer 30° C. nicht übersteigenden Temperatur zwei- bis dreimal extrahirt. Die mit einander gemischten, zuvor filtrirten Auszüge werden bei Luftverdünnung durch Destillation von Alkohol befreit, die sich abscheidende grüne Oelschicht von dem Destillationsrückstand getrennt und letzterer alsdann durch Ausschütteln mit Petroleumäther vollständig von fettem Oel befreit. Die saure Flüssigkeit wird hierauf mit gepulvertem Natriumbicarbonat schwach alkalisch gemacht und sofort so lange mit Aether ausgeschüttelt, als dieser noch etwas aufnimmt. Die auf ein kleines Volum eingeengten Aetherauszüge scheiden bei längerem Stehen Krystalle von Delphinin ab, die nach dem Abtropfen der Mutterlauge durch Umkrystallisation aus Aether zu reinigen sind. Aus den Flüssigkeiten, aus welchen das Delphinin auskrystallisirte, scheidet sich nach weiterem Einengen, bei Anwendung von frischem Samen, Delphisin in warzenförmigen Krystallen ab. In altem Samen scheint diese Base zu fehlen. Zur Gewinnung des Delphinoidins werden die syrupösen Mutterlaugen von Neuem in weinsäurehaltigem Wasser gelöst, die erzielte Lösung filtrirt, mit Natriumbicarbonat gesättigt und abermals mit Aether ausgeschüttelt. Der nach dem Verdunsten der ätherischen Auszüge verbleibende Rückstand ist hierauf in wenig Chloroform zu lösen, die Lösung zur Abscheidung beigemengten Staphisagrins mit der fünf- bis sechsfachen Menge Aether zu versetzen und die abermals filtrirte Flüssigkeit sodann der freiwilligen Verdunstung zu überlassen.

Zur Gewinnung des Staphisagrins wird der mit Aether erschöpfte, alkalisch gemachte Alkaloidauszug der Stephanskörner mit Chloroform ausgeschüttelt, die betreffenden Auszüge verdunstet, der Rückstand abermals in wenig Chloroform gelöst und aus dieser Lösung das Staphisagrin durch Zusatz von Aether gefällt.

Aus den mit Chloroform extrahirten Lösungen isolirte E. Merck ein weiteres Alkaloid, das Staphisagroin.

Das Delphinin bildet rhombische, bisweilen fast zolllange, schwach alkalisch reagirende, optisch inactive, bei 191,8° C. schmelzende Krystalle, die sich bei 20° C. in 1600 Thln. Wasser, 40,8 Thln. Alkohol von 98 Proc., 47 Thln. Aether und 15,8 Thln. Chloroform lösen. Die alkoholische Lösung schmeckt anfangs rein bitter, erst nach einigen Minuten macht sich auf der Zunge das Gefühl von Kälte und Vertaubung bemerkbar. In der wässerigen Lösung bewirken Jod-Jodkalium, Jodwasser, Bromwasser, Phosphomolybdänsäure, Kalium-Quecksilberjodid, Kalium-Wismuthjodid und Goldchlorid Fällungen. In concentrirter Schwefelsäure löst sich das reine Delphinin nur mit wenig bräunlicher, später röthlicher Farbe auf. Froehde's Reagens ruft keine charakteristischen Farbenerscheinungen hervor, ebensowenig Schwefelsäure und Bromwasser oder Salpetersäure vom specif. Gewicht 1,4.

Das Delphinoidin ist eine amorphe, alkalisch reagirende, bitter schmeckende, zwischen 150 und 152° C. schmelzende Masse, welche sich bei 15° C. in Alkohol in jedem Mengenverhältniss, in 6475 Thln. Wasser und in 3 Thln. absoluten Aethers löst. Auch in Chloroform ist es leicht löslich. Die Lösungen sind optisch inactiv. Gegen die allgemeinen Alkaloidreagentien verhält es sich wie das Delphinin. Es liefert die Farbenreactionen, welche früher dem Delphinin zugeschrieben wurden: Concentrirte Schwefelsäure löst es anfangs mit dunkelbrauner, allmälig in tiefes Rothbraun übergehender Farbe. Von Froehde's Reagens wird es sogleich mit dunkelbrauner, schnell in Blutroth und später in Dunkelkirschroth übergehender Farbe aufgenommen. Wird gepulvertes Delphinoidin mit einem Tropfen sehr dicken, farblosen Zuckersyrups gemischt und darauf mit einem Tropfen concentrirter Schwefelsäure durchmengt, so tritt eine braune, alsbald in tiefes Grün übergehende Färbung ein. Mischt man der Lösung des Delphinoidins in concentrirter Schwefelsäure sogleich etwas Bromwasser zu, so tritt eine prachtvoll violette, allmälig kirsch- und blutroth werdende Färbung ein. Wird ein Gemisch aus 1 Thl. Delphinoidin und 2 Thln. Aepfelsäure mit concentrirter Schwefelsäure verrieben, so tritt zunächst eine orange, dann rothe, violette und endlich blauviolette Färbung auf (Tattersall).

Das Delphisin bildet warzenförmige, aus feinen Nadeln bestehende Krystalle, die in Aether, Alkohol und Chloroform nicht viel schwerer löslich sind als das Delphinoidin. Es zeigt alle Farbenreactionen des Delphinoidins. Schmelzpunkt 189° C.

Das Staphisagrin ist eine amorphe, alkalisch reagirende, bitter schmeckende, wenig über 90° C. schmelzende Masse, welche sich bei 15° C. in 200 Thln. Wasser, 855 Thln. Aether, in absolutem Alkohol und in Chloroform in jedem Mengenverhältniss löst. Diese Lösungen sind optisch inactiv. Gegen die allgemeinen Alkaloidreagentien verhält es sich wie das Delphinin. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit schwach kirschrother, allmälig violett werdender Färbung, dieselbe ist jedoch um so weniger intensiv, je reiner die Base ist. Froehde's Reagens löst es mit braunrother, später violettbraun werdender Farbe. Schwefelsäure und Zuckersyrup (siehe oben) geben eine schmutzigbraune, aber keine grüne Färbung; Schwefelsäure und Bromwasser rufen nur sehr vorübergehend eine röthliche Färbung hervor. Rauchende Salpetersäure färbt das Staphisagrin fast blutroth. Ob das Staphisagrin eine einheitliche Base ist, ist sehr zweifelhaft.

Das Staphisagroin: $C^{40}H^{46}N^2O^7$, ist ein amorphes, weisses, bei 276° C. schmelzendes Pulver, welches in Chloroform und in absolutem Alko-

hol fast unlöslich ist. Dasselbe liefert keine charakteristischen Farbenreactionen. Bei der Zerlegung seines Platindoppelsalzes durch H^2S soll eine neue amorphe Base, das bei 185° C. schmelzende Staphisagroidin: $C^{40}H^{40}N^2O^4$, gebildet werden (Ahrens).

Da es bei einem Nachweis der Stephanskörnerbasen in toxikologischen Fällen sich nicht um Abscheidung eines einzelnen der obigen Alkaloide handelt, sondern um die Isolirung eines Gemenges, so dürften in praxi hierbei nur die unter Delphinoidin angegebenen Reactionen in Frage kommen. Vergiftungen mit den Alkaloiden der Stephanskörner sind bei Menschen bis jetzt nicht vorgekommen.

Berberisalkaloide.

Berberin: $C^{20}H^{17}NO^4 + 6\,H^2O$, Oxyacanthin: $C^{19}H^{21}NO^3$, Berbamin: $C^{18}H^{19}NO^3$, Hydrastin: $C^{21}H^{21}NO^6$, Canadin: $C^{20}H^{21}NO^4$.

Berberin: $C^{20}H^{17}NO^4 + 6\,H^2O$.

Syn.: *Berberinum*, Xanthopicrit, Jamaicin.

Das Berberin ist zuerst von Hüttenschmidt (1824) als „Jamaicin“ aus der Rinde von *Gcoffroya jamaicensis* isolirt, später von Chevallier und Pelletan (1826) in der Rinde von *Xanthoxylum clava* entdeckt und als Xanthopicrit bezeichnet worden. L. A. Buchner fand dasselbe im Jahre 1835 in der Wurzelrinde von *Berberis vulgaris* auf; Bödecker wies es im Jahre 1845 in der Colombowurzel, Perrins, Stenhouse, Gastell, Gross, Eykman, Perkin u. A. in verschiedenen anderen Pflanzen nach. Eingehender untersucht wurde das Berberin von E. Schmidt im Verein mit Schilbach, Schreiber, Gaze, Linck, Rüdel u. A., sowie von W. Perkin jun.

Das Berberin gehört zu den wenigen Alkaloiden, welche sich in Pflanzen verschiedener Familien (Berberideae, Ranunculaceae, Menispermeae, Rutaceae, Leguminosae) vorfinden. Dasselbe kommt vor in der Wurzel, der Rinde, den Blättern, den Blüthen und den unreifen Beeren von *Berberis vulgaris,* sowie auch anderer in Indien und Mexico heimischer und in Europa cultivirter Berberisarten; in der Rinde von *Geoffroya jamaicensis* (Jamaicin), von *Xanthoxylum clava* (Xanthopicrit), von *Evodia glauca* und *E. meliaefolia*, von *Coclocline polycarpa* und anderen in Westafrika zum Färben benutzten Pflanzen; in der Wurzel von *Cocculus palmatus* (Colombowurzel), von *Hydrastis canadensis,* von *Xanthorrhiza apiifolia,* von *Coptis Taeta,* von *Coptis trifolia,* von *Leontice thalictroides*, von *Jeffersonia diphylla*, von *Nandina domestica*, von *Menispermum canadense* (?); in dem Holz von *Coscinium fenestratum* (ceylonisches Colomboholz); in dem Woodunpar genannten gelben Farbholz aus Oberassam, in *Orixa japonica,* in der gelben *Pareira brava* aus Guinea etc.

Zur Darstellung des Berberins bereitet man durch Auskochen der Wurzelrinde von *Berberis vulgaris* (Ausbeute 1,3 Proc. der frischen Rinde), oder der zerkleinerten Colombowurzel, oder am geeignetsten der Wurzel von *Hydrastis canadensis* (Ausbeute bis zu 4 Proc.) mit essigsäurehaltigem Wasser einen Auszug, dampft diesen nach dem Absetzen und Filtriren zum dünnen Extract ein und versetzt letzteres mit dem zwei- bis dreifachen Volum verdünnter Schwefelsäure (1 : 5). Das allmälig in feinen gelben Krystallen ausgeschiedene Berberinsulfat ist alsdann zu sammeln, auszupressen, mit wenig kaltem Wasser zu waschen und in kochendem Wasser zu lösen. Zu der heiss gesättigten Berberinsulfatlösung fügt man alsdann ein gleiches Volum

Alkohol und auf je 1000 ccm des Gemisches 20 ccm reiner Schwefelsäure, lässt unter Umrühren erkalten und sammelt die ausgeschiedenen Krystalle auf einem Saugfilter.

Zur Darstellung des freien Berberins versetzt man die warme, wässerige Lösung des reinen Berberinsulfats mit Barytwasser im sehr geringen Ueberschuss, filtrirt vom ausgeschiedenen Baryumsulfat ab, fällt den Ueberschuss von Baryumhydroxyd durch Einleiten von CO^2, unter Erwärmung, aus und dampft die Lösung bei mässiger Wärme, am besten im Vacuum, zur Krystallisation ein. Die ausgeschiedenen Krystalle sind durch Umkrystallisation aus Wasser oder Alkohol zu reinigen.

Schneller, und zwar in chemischer Reinheit, lässt sich das Berberin in folgender Weise darstellen: 10 g Aceton-Berberin (s. unten) werden am Rückflusskühler mit 250 g Alkohol und 30 g Chloroform 12 Stunden lang gekocht, die erzielte Lösung durch Abdestilliren von dem grösseren Theil der Lösungsmittel befreit und dann zur Krystallisation bei Seite gestellt. Die ausgeschiedenen Berberinkrystalle sind nach dem Abpressen aus heissem Wasser umzukrystallisiren (Gaze).

Eigenschaften. Das Berberin bildet geruchlose, glänzende, gelbe Nadeln von neutraler Reaction und von bitterem Geschmack. Das aus Wasser krystallisirte Alkaloid enthält 6 Mol. Krystallwasser, von denen es bei 100° C. 4 Mol. verliert. Das aus Berberinsulfat dargestellte Berberin ist leicht zersetzlich und zieht rasch Kohlensäure an, wogegen dies bei dem aus Aceton-Berberin bereiteten nicht der Fall ist. Das Berberin schmilzt gegen 140° C. zu einer braunen, harzartigen Masse. In kochendem Wasser und Alkohol ist es leicht löslich, schwerer löslich dagegen in der Kälte. Die verdünnten Lösungen besitzen eine gelbe, die concentrirteren eine gelbbraune Farbe. Die Lösungen sind optisch inactiv. In Benzol ist das Berberin nur wenig löslich, in Aether, Schwefelkohlenstoff und Petroleumäther fast unlöslich. Von concentrirter Schwefelsäure und von concentrirter Salpetersäure wird das Berberin anfänglich mit schmutzig olivengrüner Farbe gelöst, die jedoch, besonders in letzterem Fall, bald in ein dunkles Braunroth übergeht. Wird das Berberin mit der acht- bis zehnfachen Menge concentrirter Salpetersäure erwärmt, so wird unter lebhafter Gasentwickelung Berberonsäure: $C^5H^2N(CO.OH)^3$ (Tricarbopyridinsäure, s. S. 1333), gebildet (Weidel, Mayer). Kaliumpermanganat erzeugt in alkalischer Lösung Hemipinsäure: $C^{10}H^{10}O^6$ (s. dort), und kleine Mengen von Hydrastsäure: $C^9H^6O^6$ (siehe Hydrastin) — E. Schmidt, Schilbach —. Als Zwischenproducte entstehen hierbei nach Perkin Oxyberberin: $C^{20}H^{17}NO^5$, gelbe, bei 199° C. schmelzende Tafeln; Dioxyberberin: $C^{20}H^{17}NO^6$, gelbe Nadeln; Berberal: $C^{20}H^{17}NO^7$, gelbe, glänzende, bei 149° C. schmelzende Tafeln; Berberilsäureanhydrid: $C^{20}H^{17}NO^8$, gelbe, glänzende, bei 237° C. schmelzende Tafeln; Berberilsäure: $C^{20}H^{19}NO^9$, gelbe, körnige, bei 177 bis 182° C. schmelzende Massen, und Berilsäure: $C^{20}H^{15}NO^8$, gelbe, glänzende, bei 199° C. schmelzende Tafeln. Die Berberilsäure zerfällt beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in Hemipinsäure und Amidoäthyl-Piperonylsäure: $C^2H^4.NH^2$ —$C^8H^5O^4$. Die wässerige Lösung des Berberins oder seines salzsauren Salzes färbt sich durch Einwirkung von Chlorwasser oder von Chlor blutroth. Aehnlich verhält sich Bromwasser. Fügt man zu wässeriger Berberinsulfatlösung Bromwasser im Ueberschuss, so scheidet sich rothbraunes, amorphes, bromwasserstoffsaures Berberintetrabromid: $C^{20}H^{17}NO^4.Br^4$, HBr, aus, welches durch Behandeln mit kaltem Alkohol oder durch Erhitzen auf 100° C. in gelbbraunes bromwasserstoffsaures Berberindibromid: $C^{20}H^{17}NO^4.Br^2$, HBr, übergeht. Wird das Berberintetrabromid

mit Alkohol gekocht, so resultirt bromwasserstoffsaures Berberin: $C^{20}H^{17}NO^4$, $HBr + 2H^2O$ (Gaze, Link). Versetzt man die alkoholische Lösung eines Berberinsalzes mit Jod oder mit Jod-Jodkalium im geringen Ueberschuss, so scheiden sich grün glänzende, rothbraun durchscheinende Nadeln oder Blättchen von jodwasserstoffsaurem Berberindijodid: $C^{20}H^{17}NO^4J^2$, HJ, aus. Bei Einwirkung von Zink und Schwefelsäure auf in Wasser und Essigsäure gelöstes Berberin wird letzteres in farbloses Hydroberberin: $C^{20}H^{21}NO^4$, übergeführt (Hlasiwetz, Gilm, E. Schmidt). Durch Ammoniak aus dieser Lösung gefällt und aus Alkohol umkrystallisirt, bildet dasselbe farblose oder blassgelbliche, bei 167° C. schmelzende, monokline Krystalle, welche sich an der Luft und am Lichte dunkler färben. Durch Einwirkung von Salpetersäure, von Jod oder von Bromwasser wird das Hydroberberin wieder in Berberin verwandelt. Wässerige oder alkoholische Kalilösung wirken nicht auf Berberin ein; beim Schmelzen mit Kalihydrat entwickelt sich Wasserstoff und der Geruch nach Chinolin. Die Schmelze enthält zwei gut krystallisirende, der aromatischen Gruppe angehörende Säuren, von denen die eine, $C^8H^8O^4 + H^2O$, in wässeriger Lösung durch Eisenchlorid blaugrün, die andere, $C^9H^8O^5 + H^2O$, violett gefärbt wird (Hlasiwetz, Gilm).

Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure werden dem Berberin und dem Hydroberberin zwei Methylgruppen entzogen und die wenig beständigen Verbindungen $C^{18}H^{13}NO^4$ und $C^{18}H^{17}NO^4$ gebildet. Gegen Jodalkyle verhalten sich Berberin und Hydroberberin als tertiäre Basen. Die Jodalkyladditionsproducte des Berberins sind jedoch nur von geringer Beständigkeit.

Schwefelammonium scheidet aus der heissen, alkoholischen Lösung des Berberinsulfats ein in braunschwarzen Nadeln krystallisirendes Polysulfid: $(C^{20}H^{17}NO^4)^2H^2S^5$, bezw. $(C^{20}H^{17}NO^4)^2H^2S^6$, aus (Gaze).

Obschon das Berberin neutrale Reaction besitzt, so bildet es doch leicht mit Säuren gut krystallisirende, meist goldgelb gefärbte, bitter schmeckende Salze. Dieselben sind in Wasser und in Alkohol schwer löslich; meist lösen sie sich in reinem Wasser leichter als in säurehaltigem. Zu ihrer Darstellung versetzt man die heisse, wässerige Berberinlösung mit den betreffenden Säuren bis zur stark sauren Reaction und lässt alsdann erkalten, oder man kocht Aceton-Berberin mit Wasser und den betreffenden Säuren.

Das salzsaure Berberin: $C^{20}H^{17}NO^4$, $HCl + 4H^2O$, bildet goldgelbe, glänzende Nadeln, die in kaltem Wasser und Alkohol schwer, in heissem leicht löslich sind. Das bromwasserstoffsaure Berberin: $C^{20}H^{17}NO^4$, $HBr + 2H^2O$, bildet schwer lösliche, fahlgelbe Nadeln. Das jodwasserstoffsaure Berberin: $C^{20}H^{17}NO^4$, HJ, ist dem Hydrobromid ähnlich; es löst sich sehr schwer in Wasser.

Das saure schwefelsaure Berberin: $C^{20}H^{17}NO^4$, H^2SO^4, scheidet sich aus der mit Schwefelsäure im Ueberschuss versetzten Lösung des Berberins in feinen, gelben Nadeln ab (vergl. auch Berberindarstellung). Das neutrale schwefelsaure Berberin: $(C^{20}H^{17}NO^4)^2H^2SO^4 + 3H^2O$, darstellbar durch Zusammenbringen von Berberin und verdünnter Schwefelsäure in genau berechneten Mengen und Eindampfen der Lösung bei mässiger Wärme, bildet ein hellgelbes, in Wasser leicht lösliches, krystallinisches Pulver. Das salpetersaure Berberin: $C^{20}H^{17}NO^4$, HNO^3, bildet hellgelbe Nadeln. Das phosphorsaure Berberin: $(C^{20}H^{17}NO^4)^3(H^3PO^4)^2 + 5H^2O$, bildet ein in Wasser ziemlich leicht, in Alkohol schwer lösliches, gelbes, krystallinisches Pulver. Zu seiner Darstellung übergiesst man gepulvertes Berberin mit heissem Wasser, fügt Phosphorsäure bis zur schwach sauren Reaction zu, concentrirt die erzielte Lösung durch vorsichtiges Eindampfen und scheidet das Salz durch Zusatz von Alkohol ab. Das kohlensaure Berbe-

rin: $C^{20}H^{17}NO^4$, $H^2CO^3 + 2H^2O$ ($+ 5H^2O$), scheidet sich in braungelben, feinen Krystallen aus beim Einleiten von CO^2 in eine concentrirte alkoholische Berberinlösung. Das weinsaure Berberin: $C^{20}H^{17}NO^4$, $C^4H^6O^6$, krystallisirt in zeisiggelben Nadeln.

Chloroform-Berberin: $C^{20}H^{17}NO^4.CHCl^3$, bildet farblose oder sehr blassgelbe, bei 179° C. schmelzende, prismatische Krystalle, die unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, leicht löslich in Chloroform sind. Zur Darstellung dieser Verbindung suspendirt man ein Salz des Berberins in Wasser, setzt Natronlauge bis zur stark alkalischen Reaction zu und schüttelt mit Chloroform aus. Die nach dem Abdestilliren des Chloroforms verbleibende Masse wird mit Alkohol gewaschen, hierauf mit wenig Chloroform gelöst und diese Lösung zur Krystallisation mit Alkohol geschichtet (Schreiber, Gaze).

Aceton-Berberin: $C^{20}H^{17}NO^4.C^3H^6O$, wird erhalten, wenn die heisse Lösung eines Berberinsalzes in Wasser und Aceton (z. B. 50 g Berberinsulfat, 1000 g Wasser, 500 g Aceton) mit Natronlauge stark alkalisch gemacht wird. Beim Erkalten scheidet sich die Verbindung zum Theil in Oeltröpfchen, die allmälig krystallinisch erstarren, zum Theil in blassgelben Nadeln aus, die zur Reindarstellung nur mit Wasser auszuwaschen sind, oder nöthigenfalls auch aus Aceton umkrystallisirt werden können (Gaze). Durch Kochen mit verdünnten Säuren wird das in Wasser unlösliche Aceton-Berberin gespalten; es eignet sich dasselbe daher zur Gewinnung chlorfreier Berberinsalze, sowie zur Darstellung des Berberins selbst (s. oben).

Das Berberin ist ein Isochinolinderivat, welches dem Hydrastin und Narcotin in der Constitution nahe steht.

Das Berberin und einige seiner Salze finden eine beschränkte arzneiliche Anwendung. Dieselben üben selbst in verhältnissmässig grossen Dosen (1 bis 1,5 g) keine direct giftigen Wirkungen aus. Ueber die Bestimmung desselben siehe Hydrastin.

Oxyacanthin: $C^{19}H^{21}NO^3$ oder $C^{19}H^{20}NO^2.OH$ (Vinetin), kommt neben Berberin in der Wurzelrinde von *Berberis vulgaris*, in der Wurzel von *B. aquifolium*, sowie auch in der Rinde mexicanischer Berberisarten vor. Dasselbe bleibt bei der Berberindarstellung aus Berberiswurzel in den Mutterlaugen und kann daraus durch Fällen mit Natriumcarbonat und Ausziehen des hierbei erzielten Niederschlages, nach dem Auswaschen und Trocknen, durch Aether gewonnen werden. Das beim Verdunsten des Aethers verbleibende Alkaloid ist zur weiteren Reinigung in essigsäurehaltigem Wasser zu lösen, aus dieser Lösung Oxyacanthinsulfat durch Zusatz von Natriumsulfat zu fällen und dann die Base von Neuem wieder abzuscheiden. Zur Darstellung der krystallisirten freien Base empfiehlt es sich, zunächst das gut krystallisirende Hydrochlorid zu bereiten, hieraus dann wieder das Oxyacanthin durch Natriumcarbonat zu fällen und dieses schliesslich aus Alkohol, durch freiwilliges Verdunstenlassen der Lösung, zu krystallisiren. Das Oxyacanthin bildet harte, farblose, würfelähnliche Krystalle, die bei 208 bis 210° C. schmelzen. In Wasser ist es kaum löslich, von Alkohol wird es ziemlich leicht, ebenso auch von Aether gelöst. Chloroform löst es in jedem Verhältniss. Die Salze des Oxyacanthins sind krystallisirbar. Das Hydrochlorid $C^{19}H^{21}NO^3$, $HCl + 2H^2O$, das Hydrobromid $C^{19}H^{21}NO^3$, $HBr + 2H^2O$, das Sulfat $(C^{19}H^{21}NO^3)^2H^2SO^4 + 4H^2O$ und das Nitrat $C^{19}H^{21}NO^3$, HNO^3 bilden weisse, glänzende Nadeln. Das Oxyacanthin ist eine tertiäre Base. Aus verdünnter Jodsäurelösung scheiden die Oxyacanthinsalze Jod aus. Froehde's Reagens ruft eine violette, bald braungrün und braun werdende Färbung

hervor. Vanadinschwefelsäure färbt Oxyacanthin zunächst schmutzig violett, dann rothviolett. Aus verdünnter Ferricyankaliumlösung, die mit wenig Eisenchlorid versetzt ist, scheiden die Oxyacanthinsalze bald Berlinerblau ab (Wacker, Hesse, Rüdel, Pommerehne).

Berbamin: $C^{18}H^{19}NO^3 + 2H^2O$, findet sich neben Berberin und Oxyacanthin in der Wurzel von *Berberis vulgaris* und *B. aquifolium*. Die Mutterlauge von Oxyacanthinsulfat (von der Fällung mit Na^2SO^4, s. oben) wird zur Darstellung des Berbamins mit Natriumnitrat gefällt und aus dem Niederschlag durch Ammoniak die freie Base abgeschieden. Das Berbamin krystallisirt aus Alkohol in kleinen Blättchen, aus Aether in wasserfreien Warzen. Es schmilzt wasserfrei bei 156° C. Die Salze des Berbamins ähneln denen des Oxyacanthins (Hesse, Rüdel, Pommerehne).

Artarin: $C^{21}H^{23}NO^4$, soll nach Giacosa und Soave in der Wurzelrinde von *Xanthoxylon senegalense* (Artar-Root) vorkommen. Zur Darstellung dieser Base soll die Rinde mit Alkohol erschöpft, das von Alkohol befreite Extract mit Natronlauge alkalisch gemacht und dann mit Aether ausgeschüttelt werden. Die ätherischen Auszüge werden hierauf abdestillirt und der Rückstand wird mit Salzsäure gefällt. Das in gelben Nadeln krystallisirende Hydrochlorid $C^{21}H^{23}NO^4, HCl + 4H^2O$ wird schliesslich durch Natronlauge zerlegt. Amorphes, weisses, bei 240° C. schmelzendes Pulver von alkalischer Reaction.

Hydrastin: $C^{21}H^{21}NO^6$, wurde zuerst von Durand (1851) beobachtet, jedoch erst von Perrins und Mahla näher untersucht. Die Formel $C^{21}H^{21}NO^6$ ermittelten Eykman, Will und Freund. Mit dem Studium der Hydrastinderivate beschäftigten sich eingehend E. Schmidt, im Verein mit F. Wilhelm und F. Schmidt, sowie Freund u. A.

Das Hydrastin findet sich frei neben Berberin und Canadin, in der Wurzel von *Hydrastis canadensis* ($1^1/_2$ Proc. und mehr). Dasselbe wird aus den Mutterlaugen von der Berberindarstellung durch Fällung mit Ammoniak und Umkrystallisation des abgeschiedenen rohfarbenen Niederschlages aus Essigäther oder aus heissem Alkohol gewonnen. Es bildet weisse, glänzende, vierseitige, bei 132° C. schmelzende, alkalisch reagirende, bitter schmeckende, rhombische Prismen, welche unlöslich in Wasser, leicht löslich in heissem Alkohol, in Chloroform und Benzol sind. Concentrirte Schwefelsäure löst das Hydrastin farblos; beim Erwärmen tritt Violettfärbung auf. Froehde'sches Reagens ruft eine grüne, allmälig in Braun übergehende Färbung hervor. Vanadinschwefelsäure löst Hydrastin mit morgenrother, alsbald in Orangeroth übergehender Farbe. Fügt man der Lösung des Hydrastins in verdünnter Schwefelsäure einige Tropfen verdünnter Kaliumpermanganatlösung zu, so nimmt dieselbe eine intensiv blaue Fluorescenz (von Hydrastinin herrührend) an. Die Salze des Hydrastins sind meist nur schwierig krystallisirbar.

Das salzsaure Hydrastin: $C^{21}H^{21}NO^6, HCl$, und das schwefelsaure Hydrastin: $C^{21}H^{21}NO^6, H^2SO^4$, sind weisse, krystallinische, in Wasser leicht lösliche Pulver. Sie entstehen beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine Lösung von Hydrastin in absolutem Aether, bezüglich beim Schütteln letzterer Lösung mit schwefelsäurehaltigem Aether. Das weinsaure Hydrastin: $C^{21}H^{21}NO^6, C^4H^6O^6 + 4H^2O$, bildet weisse Nadeln, die schwer löslich in kaltem, leicht löslich in heissem Wasser sind.

Die Lösung des Hydrastins in Chloroform ist linksdrehend, die Lösung in verdünnter Salzsäure rechtsdrehend. Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in saurer Lösung, mit Chromsäure, mit Platinchlorid, Braunstein und Schwefelsäure, sowie mit verdünnter Salpetersäure wird das Hydrastin

zu Hydrastinin: $C^{11}H^{11}NO^2$, und Opiansäure: $C^{10}H^{10}O^5$, oxydirt (E. Schmidt, Wilhelm, Will, Freund):

$$C^{21}H^{21}NO^6 + O = C^{11}H^{11}NO^2 + C^{10}H^{10}O^5.$$

In alkalischer Lösung wird durch Kaliumpermanganat Hydrastinin, Hemipinsäure: $C^{10}H^{10}O^6$, und Nicotinsäure: $C^5H^4N—CO.OH$, erzeugt. Durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure können dem Hydrastin zwei Methylgruppen entzogen werden.

Durch das Verhalten gegen Jodalkyle kennzeichnet sich das Hydrastin als eine tertiäre Base. Jodmethyl führt bei 100° C. das Hydrastin in Hydrastinmethyljodid: $C^{21}H^{21}NO^6.CH^3J$, über, welches in farblosen, bei 202 bis 205° C. schmelzenden Nadeln krystallisirt. Kalilauge verwandelt dasselbe in Methylhydrastin: $C^{21}H^{20}(CH^3)NO^6$; grün-gelbe, bei 156 bis 157° C. schmelzende Nadeln. Jodmethyl wirkt auf letztere Base bei 100° C. von Neuem ein, unter Bildung von Methylhydrastinmethyljodid: $C^{21}H^{20}(CH^3)NO^6.CH^3J$, welches grünlich-gelbe, bei 250 bis 251° C. schmelzende Prismen bildet. Wird letztere Verbindung mit starker Kalilauge erhitzt, so wird sie in Trimethylamin und Hydrastonsäure: $C^{20}H^{18}O^7$, gespalten. Die Hydrastonsäure ist eine einbasische Ketonsäure. Kaliumpermanganat führt die Hydrastonsäure in das bei 154° C. schmelzende Hydrastlacton: $C^{10}H^7O^4.OH$, und in Hemipinsäure: $C^{10}H^{10}O^6$ (s. dort), über, Verbindungen, von denen die erstere durch Kaliumpermanganat weiter in die zweibasische, bei 174 bis 175° C. schmelzende Hydrastsäure: $C^6H^2<^{O}_{O}>CH^2(CO.OH)^2$, verwandelt wird (E. Schmidt).

Durch Kochen mit Jod in alkoholischer Lösung wird das Hydrastin in Opiansäure: $C^{10}H^{10}O^5$, und in Hydrastoninjodid: $C^{11}H^{10}NO^2J$, welches in farblosen Nadeln krystallisirt, zerlegt.

Das Hydrastinin: $C^{11}H^{11}NO^2 + H^2O$, welches als solches und als Hydrochlorid arzneilich angewendet wird, stellt man dar, indem man 10 g Hydrastin mit 50 ccm Salpetersäure von 1,3 specif. Gewicht und 25 ccm Wasser so lange auf 50 bis 60° C. erwärmt, bis in einer Probe durch Ammoniak keine Fällung mehr entsteht. Hierauf übersättigt man mit starker Kalilauge, trocknet den Niederschlag auf Thonplatten und krystallisirt ihn aus Ligroin um (Will, Freund).

Synthetisch ist das Hydrastinin in folgender Weise gewonnen: Amidoacetal (s. S. 317) und Piperonal (s. S. 1036) werden im Wasserbade erwärmt, das hierbei gebildete Piperonal-Acetalamin: $CH^2<^{O}_{O}>C^6H^3—CH:N—CH^2—CH(O.C^2H^5)^2$, wird alsdann in der sechsfachen Menge Schwefelsäure von 72 Proc. gelöst, die Lösung bei 0° mit Chlorwasserstoff gesättigt und mehrere Tage sich selbst überlassen. Nach dem Verdünnen mit Wasser wird das Reactionsproduct alkalisch gemacht und das gebildete Methylendioxyisochinolin: $CH^2<^{O}_{O}>C^9H^5N$, mit Wasserdämpfen überdestillirt. Durch Einwirkung von CH^3J geht letzteres in $CH^2<^{O}_{O}>C^9H^5N.CH^3J$, und dieses durch Reduction mit Zinn und Salzsäure in $CH^2<^{O}_{O}>C^9H^8N.CH^3$ über, eine Verbindung, die mit dem Hydrohydrastinin identisch ist und durch vorsichtige Oxydation mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure in Hydrastinin übergeht (P. Fritsch).

Das Hydrastinin bildet farblose, bei 116 bis 117° C. schmelzende Nadeln, die sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und Chloroform, wenig löslich in heissem Wasser und in Petroleumäther sind. In verdünnten Säuren ist es leicht löslich; die Lösung des Sulfats zeigt stark blau-grüne Fluorescenz.

Das salzsaure Hydrastinin: $C^{11}H^{11}NO^2$, HCl.

Hydrastininum hydrochloricum.

Das Hydrastininhydrochlorid krystallisirt aus Alkohol-Aether in schwach gelblichen Nadeln, die bei 212° C. schmelzen. Das Salz besitzt bitteren Geschmack. Es löst sich leicht in Wasser und in Alkohol, schwer in Aether und in Chloroform. Die wässerige Lösung zeigt in starker Verdünnung eine blaue Fluorescenz. Platinchlorid- und Kaliumdichromatlösung rufen in der wässerigen Lösung (1 : 10) krystallinische Fällungen hervor.

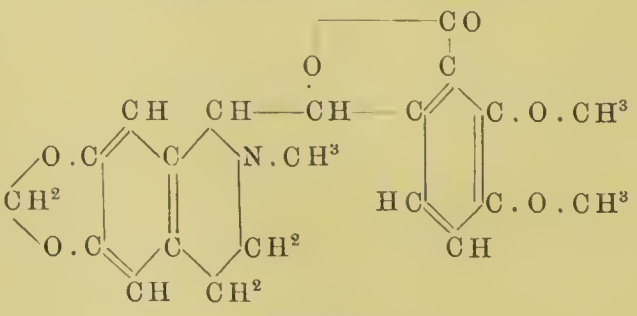
Prüfung. Die Reinheit des Präparates ergiebt sich durch das Aeussere: geruchlose, schwach gelbliche Nadeln oder ein gelblich-weisses, krystallinisches Pulver, die Löslichkeit in Wasser und Alkohol, die neutrale Reaction dieser Lösungen und die Flüchtigkeit. Die wässerige Lösung (1 : 20) werde durch Ammoniak nicht getrübt. Bromwasser erzeugt in der wässerigen Lösung des Hydrastininhydrochlorids (1 : 20) einen gelben Niederschlag, welcher sich jedoch auf Zusatz von Ammoniak vollständig zu einer fast farblosen Flüssigkeit wieder lösen muss.

Fügt man zu einer Lösung von 0,1 g Hydrastininhydrochlorid in 3 ccm Wasser vier bis fünf Tropfen Natronlauge von 15 Proc. zu, so verursacht jeder Tropfen eine milchige Trübung, die beim Umschütteln wieder verschwindet. Aus dieser klaren Lösung scheidet sich beim Stehen oder Umrühren mit einem Glasstabe Hydrastinin in rein weissen Krystallen aus; die überstehende Flüssigkeit ist fast farblos (Freund).

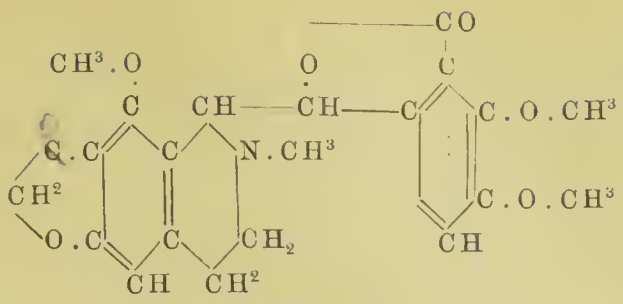
Durch zwei bis drei Minuten langes Kochen mit starker Kalilauge geht das Hydrastinin in Oxyhydrastinin: $C^{11}H^{11}NO^3$, und in Hydrohydrastinin: $C^{11}H^{13}NO^2$, über; ersteres schmilzt bei 97 bis 98° C., letzteres bei 60 bis 61° C. Das Hydrohydrastinin entsteht auch bei der Reduction des Hydrastinins mit Zinn und Salzsäure. Wird Hydrastinin mit $KMnO^4$ in alkalischer Lösung oxydirt, so entsteht zunächst Oxyhydrastinin: $C^{11}H^{11}NO^3$, und bei weiterer Einwirkung die bei 164° C. schmelzende Hydrastininsäure: $C^{11}H^9NO^6$. Letztere kann durch Kochen mit verdünnter Salpetersäure in die bei 227,5° schmelzende Verbindung $C^{10}H^7NO^4$ und diese durch Kochen mit Kalilauge in Methylamin und Hydrastsäure: $C^9H^6O^6$ (s. oben), verwandelt werden (Freund).

Das Hydrastin steht chemisch in naher Beziehung zum Narcotin, indem letzteres als methoxylirtes Hydrastin anzusehen ist:

$C^{21}H^{21}NO^6$, Hydrastin,
$C^{21}H^{20}(O.CH^3)NO^6$, Narcotin.



Hydrastin



Narcotin.

Das Hydrastin findet in Gestalt des Fluidextracts der Wurzel von *Hydrastis canadensis*, im Verein mit Berberin, arzneiliche Anwendung.

Zur Bestimmung des Hydrastins im *Extractum Hydrastis fluidum* dampft man 15 g davon auf etwa 5 g im Dampfbade ein, spült den Rückstand mit wenig Wasser (10 ccm) in eine 100 ccm fassende Flasche, fügt 10 g Petroleumäther, 50 g Aether und 5 g Ammoniak von 10 Proc. zu und schüttelt die Mischung während einer Stunde häufig kräftig durch. Nach dem Klären filtrirt man 50 g der Aetherlösung durch ein kleines, trockenes Filter in einen kleinen Scheidetrichter, fügt 10 ccm Salzsäure von 5 Proc. zu und schüttelt die Mischung einige Minuten kräftig durch. Hierauf lässt man die klare salzsaure Alkaloidlösung vollständig in eine 100 ccm fassende Flasche fliessen, schüttelt den Aether noch dreimal mit je 5 ccm Wasser, dem einige Tropfen Salzsäure zugesetzt sind, aus und vereinigt diese Auszüge mit dem ersteren. Diese salzsauren Auszüge sind alsdann mit Ammoniak zu übersättigen und mit 50 g Aether während einer Stunde häufig kräftig zu schütteln. Von letzterer Aetherlösung sind hierauf 40 g (= 10 g Extract) durch ein kleines, trockenes Filter in ein gewogenes Kölbchen zu filtriren, der Aether bei mässiger Wärme abzudestilliren, der Rückstand bei 100° C. bis zum constanten Gewicht zu trocknen und zu wägen. Gute Extracte liefern hierbei 2 bis 2,5 Proc. Alkaloid.

Um das in dem *Extractum Hydrastis fluidum* enthaltene, physiologisch wenig wirksame Berberin annähernd zu bestimmen, versetzt man 10 g Extract mit 20 g verdünnter Schwefelsäure (1 : 5) und lässt die Mischung 24 Stunden lang bei möglichst niedriger Temperatur stehen. Das ausgeschiedene Berberinsulfat: $C^{20}H^{17}NO^4$, H^2SO^4, ist auf einem gewogenen Filter (Saugfilter) zu sammeln, die Mutterlauge abzusaugen, das Sulfat mit kleinen Mengen schwefelsäurehaltigen und schliesslich reinen Wassers auszuwaschen, bis zum constanten Gewicht zu trocknen und zu wägen.

Canadin: $C^{20}H^{21}NO^4$ (Xanthopuccin), kommt neben Berberin und Hydrastin in geringer Menge in dem Rhizom von *Hydrastis canadensis* vor. Zur Darstellung desselben versetzt man die Lösung des Rohhydrastins in verdünnter Schwefelsäure mit etwas Salpetersäure, löst die nach zwei Tagen erfolgte Ausscheidung in heissem Wasser, scheidet aus dieser Lösung die freie Base durch Ammoniak wieder aus und wiederholt diese Operationen, bis durch den Zusatz der Salpetersäure eine weisse, rein krystallinische Fällung erfolgt. Die aus diesem Nitrat wieder abgeschiedene Base ist zunächst aus siedendem Ligroin und dann aus Alkohol umzukrystallisiren. Das Canadin bildet weisse, am Licht gelb werdende Nadeln, die bei 132 bis 133° C. schmelzen. In Alkohol ist dasselbe ziemlich leicht löslich, weniger leicht in heissem Ligroin. Von Aether, Chloroform und Benzol wird es in reichlicher Menge gelöst. Das Nitrat, Hydrochlorid und Hydrobromid sind in Wasser, besonders bei Gegenwart von Säureüberschuss, sehr schwer löslich. Das Canadinsulfat: $C^{20}H^{21}NO^4$, H^2SO^4, bildet farblose, in Wasser leicht lösliche, monokline

Tafeln. Erdmann'sches und Froehde'sches Reagens lösen das Canadin mit vorübergehend olivengrüner Farbe. Vanadinschwefelsäure löst es mit olivengrüner, alsbald in Schwarzbraun übergehender Farbe. Durch Erhitzen mit alkoholischer Jodlösung auf 100° C. geht das Canadin in Berberinhydrojodid: $C^{20}H^{17}NO^4$, HJ, über (E. Schmidt).

Menispermin: $C^{18}H^{24}N^2O^2$(?), soll sich nach Pelletier und Couerbe neben einem zweiten Alkaloid, dem Paramenispermin, in den Schalen der Kokkelskörner, den Samen von *Menispermum Coeculus*, vorfinden. Diese Basen, welche beide krystallisirbar sein sollen, werden jenen Schalen durch Auskochen mit salzsäurehaltigem Wasser entzogen und nach ihrer Abscheidung durch Ammoniak, mittelst Aethers, in welchem nur das Menispermin löslich ist, getrennt. Menispermin und Paramenispermin sollen je in vierseitigen Prismen krystallisiren, die bei 120, bezw. 250° C. schmelzen. Paramenispermin soll sich mit Säuren nicht verbinden. Die Kenntniss dieser beiden Alkaloide ist bis jetzt nur eine sehr lückenhafte.

Buxin: $C^{19}H^{21}NO^3$ (Walz). Das Buxin ist von Fauré, Couerbe und Trommsdorf dargestellt und von Walz und Barbaglia näher untersucht. Dasselbe ist nicht identisch mit dem Bebeerin (M. Scholtz). Das Buxin findet sich neben anderen Alkaloiden in den Blättern, Zweigen und der Rinde von *Buxus sempervirens*.

Zur Darstellung des Buxins kocht man die Blätter und grünen Zweige des *Buxus sempervirens* mit schwefelsäurehaltigem Wasser aus, fällt den filtrirten Auszug mit überschüssigem Natriumcarbonat und extrahirt den gut ausgewaschenen und getrockneten Niederschlag mit absolutem Alkohol. Nach Abdestillation des Alkohols wird der verbleibende Rückstand abermals in verdünnter Schwefelsäure gelöst, das Buxinsulfat bei 40 bis 50° C. mit überschüssigem Natriumcarbonat zersetzt, der gut ausgewaschene Niederschlag in Wasser suspendirt und in die Mischung Kohlensäureanhydrid bis zur Lösung der Base eingeleitet. Kocht man alsdann die erzielte Lösung, so scheidet sich ein Harz aus, während reines, kohlensaures Buxin in Lösung bleibt. Letzteres kann nach abermaliger Filtration durch Zusatz von Ammoniak zerlegt werden (Barbaglia).

Das Buxin bildet ein weisses, geruchloses, lockeres, amorphes, beim Reiben elektrisch werdendes, bitter schmeckendes, luftbeständiges, alkalisch reagirendes Pulver, welches bei 145 bis 148° C. zusammensintert und sich bei etwas höherer Temperatur verflüssigt. Es löst sich in etwa 6000 Thln. kalten und 1800 Thln. siedenden Wassers. In Aether, Chloroform, absolutem Alkohol, Benzol und Schwefelkohlenstoff ist es leicht löslich. Die Salze des Buxins sind nicht krystallisirbar.

Das Buxin und seine Salze haben bisweilen als Ersatz des Chinins beschränkte arzneiliche Anwendung gefunden.

Parabuxin: $C^{24}H^{48}N^2O$, ist nach Paresi, Rotondi und Barbaglia neben Buxin im *Buxus sempervirens* enthalten. Es ist in Aether unlöslich. Aus den Lösungen seiner Salze wird es durch Aetzalkalien als weisse Gallerte gefällt. Sein Sulfat, welches in Alkohol unlöslich ist, bildet mikroskopische Nadeln. Das Buxinidin, welches ebenfalls in Aether unlöslich ist, und das Parabuxinidin, Basen, die nach Barbaglia auch im *Buxus sempervirens* vorkommen sollen, sind bisher nur wenig bekannt.

Bebeerin: $C^{18}H^{21}NO^3$, Pelosin, Nectandrin, Bebirin, Bibirin. Das Bebeerin findet sich in der als Färbemittel benutzten Rinde von *Nectandra Rodiei* (Bebirurinde), eines in Guayana heimischen Baumes der Familie der Laurineen (Maclagan), sowie in der Wurzel von *Botryopsis platyphylla*

der Gries- oder Pareirawurzel (Wiggers, Bödeker, Flückiger u. A.). Die Reindarstellung des Bebeerins und des damit identischen Pelosins lehrte erst M. Scholtz (1898). Zur Darstellung des Bebeerins extrahirt man obige Materialien mit schwefelsäurehaltigem Wasser, fällt den filtrirten Auszug mit Sodalösung und erschöpft den gut ausgewaschenen und getrockneten Niederschlag mit Aether. Beim Verdunsten des Aethers verbleibt das Bebeerin als ein gelbliches, bei 180° C. schmelzendes, amorphes Pulver. Löst man letzteres in Methylalkohol, so findet nach kurzer Zeit eine reichliche Ausscheidung von farblosen, glasglänzenden, bei 214° C. schmelzenden Prismen statt: krystallisirtes Bebeerin. Letzteres ist in Methyl- und Aethylalkohol, sowie in Aether schwer, in Aceton und Chloroform leicht löslich.

Das salzsaure Bebeerin bildet farblose Nadeln. Das Bebeerin ist eine tertiäre Base, welche je eine OH-, O.CH^3- und N.CH^3-Gruppe enthält. Bei der Destillation mit Zinkstaub liefert es Methylamin und Ortho-Kresol: $C^6H^4(CH^3).OH$. Bei der Oxydation mit Ferricyankalium in alkalischer Lösung liefert es eine gelbe, krystallinische Base $C^{18}H^{19}NO^4$, bei der Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd die krystallinischen Verbindungen $C^{18}H^{17}NO^6$ und $C^{18}H^{17}NO^7$. Das Bebeerin ist linksdrehend (M. Scholtz).

Bebirusäure ist von Maclagan eine hygroskopische, amorphe Säure genannt, die in der Bebirurinde vorkommen soll.

Sipirin, Sepirin, Sipeerin wird von Maclagan ein zweites, bis jetzt kaum bekanntes Alkaloid der Rinde von *Nectandra Rodieï* genannt. Dasselbe bildet eine amorphe, harzartige Masse, die unlöslich in Aether, leicht löslich in Alkohol ist.

Taxin: $C^{37}H^{51}NO^{10}$, ist neben dem stickstofffreien, krystallisirbaren, bei 86 bis 87° C. schmelzenden Milossin in den Nadeln und den Früchten von *Taxus baccata* enthalten (Lucas, Marmé, Hilger, Braude). Zur Darstellung des Taxins extrahirt man die Taxusnadeln mit Aether, schüttelt den ätherischen Auszug mit schwefelsäurehaltigem Wasser aus und fällt aus letzterer Lösung das Alkaloid mit Ammoniak. Diese Operationen sind so oft zu wiederholen, bis schliesslich die Base rein weiss ausfällt. Vorsichtig getrocknet, bildet das Taxin ein weisses, amorphes, bei 82° C. schmelzendes Pulver, welches leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer löslich in Chloroform, unlöslich in Benzol ist. Concentrirte Schwefelsäure löst das Taxin mit purpurvioletter, Froehde'sches Reagens mit rothvioletter Farbe. Die Salze des Taxins besitzen nur eine geringe Krystallisationsfähigkeit.

Lobeliin: $C^{18}H^{23}NO^2$ (Lobelin), ist in dem Samen und in dem Kraut von *Lobelia inflata* enthalten. Zur Darstellung desselben extrahirt man diese Pflanzentheile mit essigsäurehaltigem Wasser, übersättigt diese Auszüge mit $NaHCO^3$ und schüttelt wiederholt mit Aether aus. Durch Schütteln dieser Aetherauszüge mit schwefelsäurehaltigem Wasser, Uebersättigen dieser Lösungen mit $NaHCO^3$ und erneutes Ausschütteln mit Aether kann das Lobeliin gereinigt werden. Das Lobeliin bildet ein schwach gelb gefärbtes, honigartiges, stark alkalisch reagirendes Liquidum, welches schwer löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, etwas schwerer in Aether und Chloroform löslich ist. Das Lobeliin der Samen stimmt mit dem des Krautes der *Lobelia inflata* in der Zusammensetzung und in den Reactionen überein, ob jedoch beide Basen identisch sind, ist vorläufig unentschieden (Siebert).

Concentrirte Schwefelsäure und Erdmann's Reagens färben das Lobeliin röthlich-gelb. Froehde'sches Reagens ruft zunächst eine braune, alsbald in ein intensives Grün übergehende Färbung hervor. Vanadinschwefelsäure färbt sich vorübergehend schön violett.

Das salzsaure Lobeliin: $C^{18}H^{23}NO^2$, $HCl + H^2O$ (aus dem Kraut)

bildet farblose Nadeln; das Platindoppelsalz: $(C^{18}H^{23}NO^2, HCl)^2PtCl^4 + 3H^2O$, warzenförmige Krystalle. Das Lobeliinplatinchlorid: $(C^{18}H^{23}NO^2, HCl)^2PtCl^4 + 4H^2O$, (aus den Samen) scheidet sich in büschelförmigen Nadeln ab.

Alkaloide der Solanaceen.

Aus Pflanzen der Familie der Solanaceen sind bis jetzt isolirt worden: Nicotin: $C^{10}H^{14}N^2$ (siehe S. 1380), Atropin: $C^{17}H^{23}NO^3$, Hyoscyamin: $C^{17}H^{23}NO^3$, Pseudohyoscyamin: $C^{17}H^{23}NO^3$, Scopolamin: $C^{17}H^{21}NO^4$, Apoatropin: $C^{17}H^{21}NO^2$, Belladonnin: $C^{17}H^{21}NO^2$, Solanin: $C^{42}H^{75}NO^{15}$, Dulcamarin (?) und Lycin: $C^5H^{11}NO^2$.

Atropin: $C^{17}H^{23}NO^3$.

Moleculargewicht: 289.

(In 100 Theilen, C: 70,59; H: 7,96; N: 4,84; O: 16,61.)

Syn.: *Atropinum*, *Daturinum*, Daturin.

Geschichtliches. Das Atropin wurde als der wirksame Bestandtheil der Belladonnapflanze im Jahre 1831 von Mein und unabhängig davon im Jahre 1833 von Geiger und Hesse entdeckt. In dem gleichen Jahre fanden die letzteren Forscher das Atropin auch im Stechapfelsamen auf, bezeichneten jedoch die betreffende Base als Daturin. Die Identität von Atropin, bezw. Hyoscyamin und Daturin, welche zuerst von Planta erkannt wurde, ist in der neueren Zeit durch Versuche von Ladenburg, E. Schmidt u. A. bestätigt worden.

Vorkommen. Die Hauptmenge der in den Blättern (bis 0,4 Proc.), Früchten (unreife, getrocknete Früchte enthalten 0,8, reife, getrocknete 0,4 Proc. Alkaloid), Samen (0,8 Proc.) und den Wurzeln (bis 0,5 Proc.) von *Atropa Belladonna*, sowie in den verschiedenen Theilen von *Datura Stramonium* enthaltenen Alkaloide bildet nicht das Atropin, wie bis vor Kurzem angenommen wurde, sondern das Hyoscyamin (E. Schering). Das bei der Darstellung der Alkaloide aus diesen Pflanzentheilen gewonnene Atropin entsteht im Wesentlichen erst hierbei durch moleculare Umlagerung von Hyoscyamin. Mehrjährige, frische Belladonnawurzel enthält jedoch auch Atropin präformirt neben Hyoscyamin, wogegen in ein- bis zweijähriger frischer Belladonnawurzel präformirt nur Hyoscyamin enthalten ist (W. Schütte). In den reifen Früchten von *Belladonna lutea* wurde nur Atropin gefunden. Die wild wachsenden Pflanzen sind meist etwas alkaloidreicher als die cultivirten. Ob in den Samen von *Datura arborea* und in anderen Species der Gattung *Datura*, ebenso in den Blättern und Samen von *Hyoscyamus niger*, sowie in den Wurzeln und in dem Kraut der verschiedenen Scopoliaarten Atropin präformirt vorkommt, ist noch zweifelhaft (vergl. auch Hyoscyamin).

Bildung. Atropin entsteht durch moleculare Umlagerung, wenn Hyoscyamin sechs Stunden lang auf 110° C., am besten im luftverdünnten Raum, erhitzt wird (E. Schmidt), sowie bei mehrstündigem Stehen einer alkoholischen, mit etwas Natronlauge versetzten Lösung von Hyoscyamin (Will, Bredig). Atropin wird ferner gebildet beim längeren Erwärmen von tropasaurem Tropin mit verdünnter Salzsäure im Wasserbad (Ladenburg):

$$\underset{\text{Tropasaures Tropin}}{C^8H^{15}NO, C^9H^{10}O^3} = H^2O + \underset{\text{Atropin.}}{C^{17}H^{23}NO^3}$$

Findet zur Darstellung des tropasauren Tropins die gewöhnliche, inactive Tropasäure (s. S. 1081) Verwendung, so resultirt hierbei das mit dem

naturellen Atropin identische inactive Atropin, wird dagegen hierzu Rechts-, bezüglich Links-Tropasäure verwendet, so entstehen die damit isomeren Rechts-, bezüglich Links-Atropine (s. unten).

Darstellung. Zur Darstellung des Atropins dient gewöhnlich die getrocknete, zwei- bis dreijährige, kurz vor dem Blühen gesammelte Wurzel der Belladonnapflanze oder der reife Samen des Stechapfels. Zu diesem Zweck extrahirt man die fein gepulverten, frisch getrockneten Belladonnawurzeln zweimal bei mässiger Wärme mit Alkohol von 90 Proc., fügt den mit einander gemischten Auszügen etwas Calciumhydroxyd ($^1/_{25}$ vom Gewicht der angewendeten Wurzeln) zu und filtrirt die Flüssigkeit nach 24stündigem Stehen. Die auf diese Weise erzielten Auszüge werden hierauf mit verdünnter Schwefelsäure schwach angesäuert, nach abermaligem Filtriren durch Destillation im Wasserbad von Alkohol befreit und der Destillationsrückstand, zur Entfernung von Fett, Harz etc., wiederholt mit Aether oder Petroleumäther ausgeschüttelt. Die derartig gereinigte Alkaloidlösung versetzt man alsdann mit Kaliumcarbonatlösung bis zur schwach alkalischen Reaction, bezüglich bis zur beginnenden schmutzigen Trübung, wodurch sich bei mehrstündigem Stehen Harz, aber noch kein Atropin abscheidet, und fügt schliesslich nach abermaliger Filtration Kaliumcarbonat im Ueberschuss zu. Das nach 24stündigem Stehen an einem kühlen Ort allmälig ausgeschiedene Rohatropin ist zu sammeln, abzupressen, zu trocknen, einige Male mit wenig Wasser anzurühren, jedesmal von Neuem abzupressen und endlich aus verdünntem Alkohol umzukrystallisiren. Zu letzterem Zweck löst man das gelblichweisse Rohatropin in Alkohol, versetzt die filtrirte Lösung mit Wasser bis zur eben beginnenden, bleibenden Trübung und überlässt die so erzielte Flüssigkeit nach der Klärung durch Zusatz einer kleinen Menge Alkohols in flachen Gefässen der freiwilligen Verdunstung bei gewöhnlicher Temperatur. Dieses Verfahren der Umkrystallisation ist mit den ausgeschiedenen Krystallen und den schliesslich verbleibenden syrupösen Mutterlaugen (bei letzteren nöthigenfalls nach dem Lösen in verdünnter Schwefelsäure und erneutem, fractionirtem Fällen durch Kaliumcarbonat) so oft zu wiederholen, bis das Atropin in glänzenden, farblosen, spiessigen Krystallen resultirt. Die geringen Mengen von unverändertem Hyoscyamin, Apoatropin, Belladonnin und vielleicht von noch anderen Basen, welche in der Belladonnawurzel enthalten sind, bleiben in den Mutterlaugen. Das Gleiche gilt von dem Tropin (s. unten), welches sich meist in geringer Menge bei der Darstellung des Atropins durch Spaltung des letzteren bildet, vielleicht auch bereits fertig gebildet in der Belladonnawurzel enthalten ist. Sollte das Rohatropin bei der ersten fractionirten Fällung durch Kaliumcarbonat noch nicht in genügender Reinheit — von gelblichweisser Farbe — abgeschieden werden, so ist dasselbe vor der Umkrystallisation aus verdünntem Alkohol in schwefelsäurehaltigem Wasser zu lösen und nach der Filtration von Neuem durch Kaliumcarbonat fractionirt zu fällen.

Das Umkrystallisiren des durch fractionirte Fällung möglichst gereinigten Atropins kann auch aus einem Gemisch von Chloroform und Ligroin geschehen.

Die Darstellung von Atropin aus den Samen des Stechapfels, des sogenannten Daturins, ist in gleicher Weise auszuführen, wie die aus der Belladonnawurzel.

Aus den alkalischen Mutterlaugen lässt sich das darin noch enthaltene Atropin in der Weise gewinnen, dass man dieselben mit einem gleichen Volum Aether ausschüttelt und der ätherischen Lösung das Atropin durch Schütteln mit Wasser, dem etwas Essigsäure zugesetzt ist, wieder entzieht. Die so erzielte Lösung ist alsdann nöthigenfalls durch etwas reine Thier-

kohle zu entfärben, hierauf von Neuem mit Kaliumcarbonat alkalisch zu machen, abermals mit Aether auszuschütteln und schliesslich die ätherische Lösung der freiwilligen Verdunstung zu überlassen.

In einer ähnlichen Weise wie aus den Mutterlaugen kann auch das Atropin aus der frischen Belladonnapflanze oder deren frischer Wurzel gewonnen werden. Zu diesem Zweck werden 20 Thle. frischen, in der Blüthe stehenden Belladonnakrauts oder nur der frischen Wurzel mit 1 Thl. Wasser in einem steinernen Mörser zerstossen, alsdann ausgepresst und dieselben Operationen mit 3 Thln. Wasser wiederholt. Die gemischten Flüssigkeiten werden hierauf bis auf etwa 80° C. erwärmt, colirt, bei mässiger Wärme bis auf 2 Thle. eingedampft und mit 4 Thln. Alkohol gemischt. Nach 24stündigem Stehen wird die Mischung colirt, nach dem Absetzen filtrirt, durch Destillation vom Alkohol befreit, der Rückstand mit Kaliumcarbonat alkalisch gemacht und wiederholt mit Aether oder Chloroform ausgeschüttelt. Die weitere Behandlung dieser ätherischen, bezüglich Chloroformauszüge geschieht, wie oben erörtert.

Um Hyoscyamin in Atropin zu verwandeln, versetzt man die alkoholische Lösung desselben mit einigen Tropfen Natronlauge und lässt die Mischung in der Kälte so lange stehen (etwa 24 Stunden), bis dieselbe optisch inactiv geworden ist (Will, Bredig).

Eigenschaften. Das gewöhnliche, naturelle Atropin bildet farblose, geruchlose, durchscheinende, glänzende, oft mehrere Millimeter lange, säulenförmige oder spiessige Krystalle, oder zu Büscheln vereinigte, glänzende Nadeln. Es schmilzt bei 115 bis 115,5° C. zu einer farblosen, beim Erkalten allmälig wieder krystallinisch erstarrenden Flüssigkeit. Bei stärkerem Erhitzen findet unter Entwickelung alkalisch reagirender Dämpfe tiefer greifende Zersetzung statt. In kaltem Wasser ist es nur wenig löslich (etwa 1 : 600), etwas mehr wird es von kochendem Wasser aufgelöst, ohne dass sich jedoch beim Erkalten der heiss gesättigten Lösung etwas wieder ausscheidet. Eine derartige Lösung reagirt stark alkalisch, so dass sogar Phenolphtaleïn geröthet wird, und besitzt einen unangenehmen bitteren, lange anhaltenden Geschmack. In Alkohol, Chloroform und Amylalkohol ist das Atropin sehr leicht löslich, weniger in Aether (1 : 50) und Benzol (1 : 50), kaum in Petroleumäther. Das Atropin ist optisch inactiv. Mit den Wasserdämpfen verflüchtigt es sich in geringer Menge.

Concentrirte Schwefelsäure löst das Atropin ohne Färbung auf; beim Erwärmen tritt eine Braunfärbung ein. Erwärmt man einige Milligramm Atropin oder Atropinsalz mit concentrirter Schwefelsäure, bis die Mischung anfängt, sich braun zu färben, und fügt vorsichtig alsdann sogleich ein gleiches Volum Wasser zu, so entwickelt die aufschäumende Flüssigkeit einen süsslichen, an Schlehen- und an Spiräablüthe erinnernden Geruch (Gulielmo). Sicherer gelingt diese für das Atropin charakteristische Reaction (mit weniger als 0,001 g), wenn man dasselbe zunächst in einem Reagensglas bis zum Auftreten weisser Nebel erhitzt, alsdann etwa 1,5 g concentrirte Schwefelsäure zufügt, die Mischung bis zur beginnenden Bräunung erwärmt und hierauf sofort vorsichtig etwa 2 g Wasser zusetzt. Fügt man zu der heissen Mischung ein Körnchen Kaliumpermanganat oder Kaliumdichromat, so entwickelt sich ein etwas anderer, mehr an Bittermandelöl erinnernder Geruch. Concentrirte Salpetersäure löst das Atropin zwar ohne Färbung auf, jedoch führt sie dasselbe unter Abspaltung von Wasser in Apoatropin über (Pesci).

Apoatropin: $C^{17}H^{21}NO^2$ (Atropamin), welches auch in den Mutterlaugen von der Atropindarstellung, vermuthlich als secundäres Product, enthalten ist, entsteht auch beim Lösen von Atropin- oder Hyoscyaminsulfat in concen-

trirter Schwefelsäure und sofortigem Eingiessen dieser Lösung in Wasser (Hesse), sowie bei zweistündigem Kochen von Atropin oder Hyoscyamin mit der fünffachen Menge Essigsäureanhydrid (E. Schmidt). Diesen Reactionsproducten wird das Apoatropin, nach Uebersättigung derselben mit Kaliumcarbonat, durch Ausschütteln mit Aether entzogen. Das Apoatropin bildet, aus Aether krystallisirt, farblose, bei 60 bis 62° C. schmelzende Prismen, welche sich wenig in Wasser, leicht in Alkohol, Chloroform, Benzol und Schwefelkohlenstoff lösen. Durch Kochen mit Barytwasser zerfällt das Apoatropin in Tropin und Atropasäure (s. unten). Das Hydrochlorid, Hydrobromid und Hydrojodid des Apoatropins sind in Wasser schwer löslich und gut krystallisirbar. Das in feinen Nadeln krystallisirende Golddoppelsalz schmilzt bei 110 bis 112° C. Durch nascirenden Wasserstoff wird das Apoatropin nach Pesci zu öligem Hydroapoatropin: $C^{17}H^{23}NO^2$, reducirt.

Dampft man eine Spur Atropin oder Atropinsalz in einem Porcellanschälchen mit einigen Tropfen rauchender Salpetersäure ein, so verbleibt ein gelblicher Rückstand, welcher beim Befeuchten mit alkoholischer Kalilauge (1 : 10) eine intensiv violette Färbung annimmt (Vitali[1]).

Rauchende Salzsäure spaltet das Atropin, langsam bei gewöhnlicher Temperatur, rasch und vollständig bei 100 bis 130° C., in Tropin: $C^8H^{15}NO$, und in Tropasäure: $C^9H^{10}O^3$ (s. S. 1081):

$$C^{17}H^{23}NO^3 + H^2O = C^8H^{15}NO + C^9H^{10}O^3.$$

Ein Theil der gebildeten Tropasäure geht durch Abspaltung von Wasser in Atropa- und in Isoatropasäure (s. S. 1103) über.

Durch längeres Kochen mit Barythydratlösung wird das Atropin in Tropin und Atropasäure (s. S. 1103) gespalten (Lossen, Kraut):

$$C^{17}H^{23}NO^3 = C^8N^{15}NO + C^9H^8O^2.$$

In ähnlicher Weise wirkt auch kochende Natronlauge und zum Theil auch Wasser, wenn es mit Atropin längere Zeit auf 130° C. erhitzt wird. Auch schon bei gewöhnlicher Temperatur erleidet das Atropin und seine Salze durch Einwirkung von Wasser und Luft allmälig eine Zersetzung.

Das Tropin: $C^8H^{15}NO$, bildet weisse, seidenglänzende, in Wasser, Alkohol und Aether leicht lösliche, bei 63° C. schmelzende, unzersetzt flüchtige (bei 230° C.), hygroskopische Nadeln von stark alkalischer Reaction. Während das Atropin und seine Salze die Pupille stark erweitern, wenn sie in Lösung dem Auge applicirt werden, besitzt das Tropin und seine Salze diese Eigenschaft nicht. Das Tropin ist eine starke einsäurige, und zwar tertiäre Base, deren Salze meist krystallisirbar sind. Wird das Tropin mit rauchender Jodwasserstoffsäure und amorphem Phosphor auf 150° C., oder mit rauchender Salzsäure auf 180° C., oder mit verdünnter (1 : 3) Schwefelsäure auf 220° C. erhitzt, so wird es unter Abspaltung von Wasser in Tropidin: $C^8H^{13}N$, übergeführt (Ladenburg). Die gleiche Verbindung entsteht auch beim Erhitzen von Anhydroecgonin (s. Cocaïn) mit starker Salzsäure auf 280° C. (Einhorn). Letzteres ist ein farbloses, coniinartig riechendes, bei 162 bis 163° C. siedendes Oel von 0,9665 specif. Gewicht bei 0°. Durch Einwirkung von Bromwasserstoffsäure bei niedriger Temperatur

[1]) Strychnin liefert unter obigen Bedingungen, jedoch unter Anwendung alkoholischer Kalilauge von 4 Proc., eine leicht vergängliche Violettfärbung. Veratrin liefert bei der Vitali'schen Reaction einen gelben Rückstand, der durch alkoholische Kalilauge rothviolett bis orangeroth gefärbt wird. Beim Erwärmen mit der Kalilauge tritt ein coniinartiger Geruch auf. Ueber das Verhalten des Pseudoaconitins s. S. 1428.

geht das Tropidin zum Theil wieder in Tropin über. Zinkstaub und verdünnte Salzsäure reduciren das Tropidin zu Hydrotropidin: $C^8H^{15}N$, einer farblosen, stark alkalischen, in Wasser wenig löslichen Flüssigkeit, die bei 167 bis 169° C. siedet. Durch Destillation von salzsaurem Hydrotropidin entsteht CH^3Cl und Norhydrotropidin: $C^7H^{13}N$, eine krystallinische, bei 161° C. siedende Masse, welche bei der Destillation mit Zinkstaub α-Aethyl-Pyridin: $C^5H^4N.C^2H^5$, liefert (Ladenburg).

Das Tropidin verbindet sich direct mit CH^3J zu krystallisirbarem Tropidinmethyljodid: $C^8H^{13}N.CH^3J$, welches durch feuchtes Silberoxyd in Tropidinmethylhydroxyd: $C^8H^{13}N.CH^3.OH$, verwandelt wird. Wird die wässerige Lösung letzterer Verbindung gekocht, so geht dieselbe in α-Methyl-Tropidin: $C^8H^{12}(CH^3)N$, über, ein farbloses, dünnflüssiges Liquidum, welches bei 150° C. in das damit isomere, bei 204 bis 205° C. siedende β-Methyl-Tropidin: $C^8H^{12}(CH^3)N$, übergeführt wird. Durch Erwärmen mit Salzsäure wird letztere Base in Dimethylamin: $NH(CH^3)^2$, und Tropylen: $C^7H^{10}O$ (Tetrahydrobenzaldehyd), gespalten (Merling). Die gleichen Verbindungen entstehen auch, wenn Tropidinmethyljodid: $C^8H^{13}N.CH^3J$, direct mit Aetzkali destillirt wird. Das Tropylen ist eine nach Aceton und Bittermandelöl riechende Flüssigkeit, die bei 187° C. siedet. Mit Dimethylamin verbindet es sich allmälig zu β-Methyltropin: $C^8H^{14}(CH^3)NO$. Durch Oxydation mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure geht das Tropylen in Benzaldehyd und Benzoësäure über (Merling).

Mit Brom im Ueberschuss auf 180° C. erhitzt, liefert das Tropidin Aethylenbromid, Dibrompyridin: $C^5H^3Br^2N$, Brommethyl und Bromwasserstoff (Ladenburg).

Kaliumpermanganat führt das Tropin in alkalischer Lösung in Tropigenin: $C^7H^{13}NO$, über, eine secundäre Base, welche in farblosen, unzersetzt flüchtigen, bei 161° C. schmelzenden Nadeln krystallisirt, die leicht löslich in Wasser und in Alkohol sind (Merling). Durch Kaliumpermanganat im Ueberschuss werden Oxalsäure, Ammoniak und Kohlensäure gebildet. Chromsäure oxydirt, bei Gegenwart von Schwefelsäure, das Tropin zu inactiver Tropinsäure: $C^6H^{11}N(CO.OH)^2$, die in farblosen, in Wasser leicht löslichen, in Alkohol und in Aether unlöslichen Nadeln krystallisirt (Merling). Die Tropinsäure schmilzt unter Zersetzung bei 250° C. Die Tropinsäure, welche in optisch activer Form auch bei der Oxydation des Ecgonins (siehe Cocain) entsteht, lässt sich leicht in den Dimethyläther: $C^6H^{11}N(CO.OCH^3)^2$, verwandeln und dieser durch Einwirkung von CH^3J in ein Jodmethylat vom Schmelzp. 171 bis 172° C. überführen. Wird letztere Verbindung mit Kalihydrat auf 250° C. erhitzt, so wird sie in Adipinsäure: $C^4H^8(CO.OH)^2$, Dimethylamin und Ameisensäure gespalten (Willstätter).

Wird das Tropin, in Eisessig gelöst, bei 60 bis 70° C., mit einer berechneten Menge von Chromsäure (1 Mol. CrO^3: 3 Mol. $C^8H^{15}NO$) langsam oxydirt, so geht es in das ketonartige Tropinon: $C^8H^{13}NO$, über. Letzteres schmilzt bei 41 bis 42° C. und siedet bei 224 bis 225° C. Durch Reduction mit Natrium und absolutem Alkohol wird das Tropinon zu Pseudotropin: $C^8H^{15}NO$ (s. Cocain), reducirt, welches durch vorsichtige Oxydation mit Chromsäure wieder in Tropinon verwandelt wird. Wird das Tropinon bei 0° in der 12fachen Menge Jodwasserstoffsäure gelöst und allmälig dann die zweifache Menge Zinkstaub zugefügt, so geht das Tropinon wieder in Tropin: $C^8H^{15}NO$, über. Mit Hydroxylamin liefert das Tropinon ein in feinen, bei 117° C. schmelzenden Prismen krystallisirendes Oxim: $C^8H^{13}N(N.OH)$. — Willstätter. —

Salpetersäure vom specif. Gewicht 1,25 verwandelt bei 100° C. das

Tropin in Nitrotropeïn: $C^8H^{14}(NO^2)NO$. Letzteres bildet ein allmälig krystallisirendes Oel (Ladenburg).

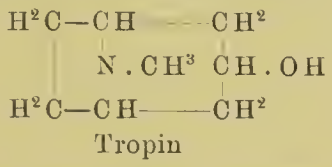
Mit Natronkalk erhitzt, liefert das Tropin Methylamin, Wasser und Tropyliden: C^7H^8, eine bei 114° C. siedende Flüssigkeit. Glatter erfolgt die Ueberführung des Tropins in Tropyliden bei der Destillation des Methyltropin-Methyljodids: $C^8H^{14}(CH^3)NO.CH^3J$, mit starker Kalilauge (Merling):

$$C^8H^{14}(CH^3)NO.CH^3J + KOH = C^7H^8 + N(CH^3)^3 + KJ + 2H^2O.$$

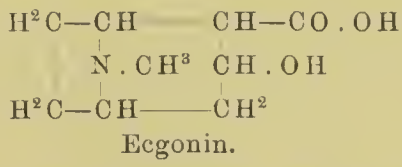
Das Methyltropin-Methyljodid resultirt bei der Einwirkung von CH^3J auf das ölige, bei 243° C. siedende α-Methyltropin: $C^8H^{14}(CH^3)NO$, eine Base, welche durch Destillation von Tropinmethylhydroxyd: $C^8H^{15}NO.CH^3.OH$ (des Einwirkungsproductes von feuchtem Silberoxyd auf das Additionsproduct des Tropins mit Methyljodid: $C^8H^{15}NO.CH^3J$), erhalten wird.

Wird das tropasaure Tropin: $C^8H^{15}NO$, $C^9H^{10}O^3$, längere Zeit mit überschüssiger, verdünnter Salzsäure im Wasserbad erwärmt, so geht dasselbe unter Abspaltung von Wasser wieder in Atropin über (s. S. 1444). Die Tropinsalze der Benzoësäure, Salicylsäure, Mandelsäure etc., verhalten sich ähnlich wie das der Tropasäure; die aus denselben durch Wasserabspaltung erzeugten Verbindungen werden als Tropeïne (s. unten) bezeichnet.

Das Tropin steht in seiner chemischen Constitution dem Ecgonin (siehe Cocain) sehr nahe (Willstätter):



Tropin



Ecgonin.

Das Atropin ist zu betrachten als Tropin, in welchem das Wasserstoffatom der OH-Gruppe durch das Radical der Tropasäure $C^9H^9O^2$ oder $C^6H^5—CH<\begin{matrix}CH^2.OH\\CO—\end{matrix}$ ersetzt ist.

Wird das Atropin mit einer Mischung von Kaliumdichromat und Schwefelsäure der Destillation unterworfen, so verflüchtigt sich Benzoësäure. Chlor und Brom wirken zersetzend auf das Atropin ein. Jod-Jodkalium ruft in der wässerigen Lösung der Atropinsalze einen rothbraunen Niederschlag hervor, der sich nach einiger Zeit in blaugrüne, metallglänzende Blättchen von jodwasserstoffsaurem Atropintetrajodid: $C^{17}H^{23}NO^3J^4$, HJ, verwandelt. Wird eine ätherweingeistige Lösung von Atropin mit Jodäthyl im zugeschmolzenen Rohr auf 100° C. erhitzt, so scheidet sich krystallinisches Atropinäthyljodid: $C^{17}H^{23}NO^3$, C^2H^5J, ab, aus welchem durch Behandlung mit Silberoxyd syrupförmiges Atropinäthylhydroxyd: $C^{17}H^{23}NO^3.C^2H^5.OH$, gebildet wird (Lossen). Das Atropin trägt somit den Charakter einer tertiären Base (s. S. 705).

Erwärmt man ein Körnchen Atropin (0,001 g) mit 2 ccm einer 5 procentigen Quecksilberchloridlösung in 50 procentigem Alkohol gelinde, so findet eine Abscheidung von Quecksilberoxyd statt (Gerrard).

Nachweis des Atropins in toxikologischen Fällen. Bei der Abscheidung des Atropins in toxikologischen Fällen ist die Anwendung ätzender Alkalien und alkalischer Erden, sowie starker Mineralsäuren zu vermeiden, da hierdurch eine theilweise Spaltung des Atropins in Tropin etc. bewirkt werden kann. Es ist ferner zu beachten, dass beim Abdampfen von wässerigen und amylalkoholischen Atropinlösungen sich kleine Mengen der freien Base verflüchtigen können. Gegen die allgemeinen Alkaloidreagen-

tien verhält sich das Atropin in folgender Weise: Platinchlorid und Pikrinsäure erzeugen in 0,5 ccm einer 1 : 1000 bereiteten salzsauren Lösung keine Fällung mehr; bei einer Verdünnung von 1 : 100 scheiden sich auf Zusatz von Platinchlorid allmälig monokline Krystalle von Atropinplatinchlorid, durch Pikrinsäure (im Ueberschuss) gelbe Blättchen von pikrinsaurem Atropin ab. Lösungen von Goldchlorid, Quecksilberjodid-Jodkalium, Phosphomolybdänsäure, Phosphorwolframsäure und Jod-Jodkalium bewirken noch in einer Verdünnung von 1 : 1000, Jod-Jodkalium und Phosphomolybdänsäure sogar noch in einer solchen von 1 : 10000 (bei 0,5 ccm) Fällungen. Da es, vielleicht mit Ausnahme der Vitali'schen Reaction, die noch den Nachweis von 0,001 mg Atropin (bez. Hyoscyamin und Scopolamin) gestatten soll (s. S. 1447), an empfindlichen chemischen Atropinreactionen fehlt, so ist in toxikologischen Fällen in erster Linie das charakteristische Verhalten desselben gegen die Pupille des Auges zum Nachweis zu benutzen. Die Pupillenerweiterung tritt nach Donders und Ruyter noch durch einen Tropfen einer 1 : 130000 verdünnten Atropinlösung ein.

Das Atropin findet in Gestalt seiner Salze als Mydriaticum in der Augenheilkunde Verwendung.

Zur quantitativen Bestimmung von Atropin und Hyoscyamin im *Extractum Belladonnae* und im *Extractum Hyoscyami* verfahre man, unter Anwendung von je 2 g Extract, jedoch nur 20 ccm $^1/_{100}$-Normal-Salzsäure zum Ausschütteln der von Ammoniak befreiten, 1,333 g Extract entsprechenden Chloroformätherauszüge, wie bei der Bestimmung des Strychnins im *Extractum Strychni* (vergl. S. 1394). 1 ccm $^1/_{100}$-Normal-Schwefelsäure oder $^1/_{100}$-Normal-Salzsäure entspricht 0,00289 g Atropin oder Hyoscyamin. Gutes *Extractum Belladonnae* enthält etwa 1,4 Proc., gutes *Extractum Hyoscyami* etwa 0,8 Proc. Alkaloide (Hyoscyamin, bezw. Atropin).

Die quantitative Bestimmung von Atropin und Hyoscyamin in den Belladonnablättern oder -Wurzeln, sowie in den Hyoscyamusblättern ist, unter Anwendung von je 15 g des feinen, zuvor über Aetzkalk getrockneten Pulvers, in ähnlicher Weise auszuführen, wie bei der Bestimmung des Strychnins in dem *Semen Strychni* (s. S. 1395). Auch hier genügen 20 bis 25 ccm $^1/_{100}$-Normal-Salzsäure zum Ausschütteln der von Ammoniak befreiten Chloroformätherauszüge. Bei der Bestimmung des Alkaloidgehaltes in der *Tinctura Belladonnae* ist in ähnlicher Weise wie bei der *Tinctura Strychni* (s. S. 1395) zu verfahren.

Salze des Atropins.

Das Atropin ist eine starke einsäurige Base, welche die Säuren neutralisirt. Die hierbei entstehenden Salze sind in Wasser und in Alkohol löslich, nicht dagegen in Aether. Die Salze des Atropins zeichnen sich meist nicht durch besondere Krystallisationsfähigkeit aus. Ihre wässerigen Lösungen erleiden bei längerer Aufbewahrung eine Zersetzung.

Salzsaures Atropin: $C^{17}H^{23}NO^3$, HCl, bildet feine, weisse, nadelförmige Krystalle, welche leicht in Wasser und Alkohol löslich sind. Die Darstellung desselben entspricht der des Sulfates. Mit Platinchlorid vereinigt es sich zu wohl ausgebildeten, monoklinen Krystallen $(C^{17}H^{23}NO^3, HCl)^2 + PtCl^4$, wenn die mit Platinchlorid versetzte Lösung (1 : 100) der freiwilligen Verdunstung überlassen wird. Mit Goldchlorid liefert es ein gelbes, nicht glänzendes, warzenförmiges, bei 136 bis 138° C. schmelzendes, in kochendem Wasser ölig erweichendes Doppelsalz: $C^{17}H^{23}NO^3$, HCl + $AuCl^3$.

Atropinsulfat: $(C^{17}H^{23}NO^3)^2H^2SO^4 + H^2O$.

Moleculargewicht: 694.

(In 100 Theilen, $C^{17}H^{23}NO^3$: 83,28; H^2SO^4: 14,12; H^2O: 2,60.)

Atropinum sulfuricum.

Darstellung. 1 Thl. reiner Schwefelsäure wird unter sorgfältiger Vermeidung der Erwärmung mit 10 Thln. absoluten Alkohols gemischt und mit zerriebenem, zuvor sorgfältig gereinigtem, krystallisirtem, bei 115 bis 115,5° C. schmelzendem Atropin (etwa 6 Thln.) genau neutralisirt. Die so erzielte klare Lösung wird alsdann in einem verschliessbaren, geradwandigen Gefässe mit dem vierfachen Volumen wasserfreien Aethers überschichtet und an einem kühlen Orte der Krystallisation überlassen. In dem Maasse, wie sich die beiden Flüssigkeitsschichten mit einander mischen, scheidet sich das Atropinsulfat krystallinisch ab. Der ausgeschiedene Krystallbrei ist schliesslich zu sammeln, mit wenig wasserfreiem Aether zu waschen und bei möglichst niedriger Temperatur zu trocknen. Die Darstellung des Atropinsulfats kann auch in der Weise bewirkt werden, dass man das zu neutralisirende Atropin in wasserfreiem Aether löst und diese Lösung bis zur Neutralisation tropfenweise mit einem Gemische von 1 Thl. reiner Schwefelsäure mit 10 Thln. absoluten Alkohols versetzt. Durch Lösen in absolutem Alkohol und Versetzen der heissen Lösung mit Aceton bis zur beginnenden Trübung kann das Atropinsulfat umkrystallisirt werden.

Eigenschaften. Das Atropinsulfat bildet feine, rein weisse, undeutlich ausgebildete, meist zu mattweissen Conglomeraten vereinigte, nadelförmige Kryställchen oder ein rein weisses, krystallinisches Pulver, welches sich in etwa der gleichen Menge Wasser und absoluten Alkohols, sowie in der dreifachen Menge Alkohol von 90 bis 91 Proc. zu einer neutral reagirenden Flüssigkeit löst. In Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Benzol ist es kaum löslich. Die Lösungen des Atropinsulfats besitzen einen bitteren, anhaltend kratzenden Geschmack. Bei der Aufbewahrung verliert das Atropinsulfat bereits einen Theil seines Krystallwassers; im Schwefelsäure-Exsiccator wird es vollständig entwässert. Im vollkommen wasserfreien Zustande schmilzt Atropinsulfat gegen 183° C.; Spuren von Feuchtigkeit erniedrigen jedoch den Schmelzpunkt sehr beträchtlich.

Anwendung. Das Atropinsulfat ist dasjenige Atropinpräparat, welches in der Augenheilkunde fast ausschliesslich als Mydriaticum zur Anwendung gelangt.

Prüfung. Die verschiedenartige Wirkungsweise, welche besonders früher und zum Theil auch noch jetzt die im Handel befindlichen Atropinsulfate zeigen, ist im Wesentlichen auf kleinere oder grössere Beimengungen von Tropinsulfat, Apoatropinsulfat, Belladonninsulfat und vielleicht von Sulfaten noch anderer, in der Belladonna enthaltener Basen zurückzuführen, welche sich bei ungenügender Reinigung des als Ausgangsmaterial benutzten freien Atropins dem Atropinsulfat beimengen. Das unter den Belladonna- und Daturabasen vorkommende Hyoscyamin, welches, soweit wie jetzt bekannt, mindestens sehr ähnlich, wenn nicht ebenso wie das Atropin wirkt, dürfte kaum von Einfluss sein auf die Wirkungsweise der käuflichen Atropinsulfate. Auch die Gefahr einer Verunreinigung des Atropinsulfats mit Belladonninsulfat und Apoatropinsulfat ist ausgeschlossen, sobald zur Darstellung des Atropinsulfats nur eine Base zur Anwendung gelangt, die durch wiederholte Umkrystallisation zunächst in farblose, spiessige, bei 115 bis 115,5° C. schmelzende Krystalle verwandelt ist.

Die Reinheit des Atropinsulfats ergiebt sich zunächst durch das Aeussere, die vollständige Flüchtigkeit und die klare und neutrale Löslichkeit in Wasser und in Alkohol. Von reiner concentrirter Schwefelsäure werde es ohne Färbung gelöst; eine solche mache sich auch nicht bemerkbar, wenn man zu dieser Lösung etwas Salpetersäure zufliessen lässt. Die wässerige Lösung des Präparates (1 : 60) werde durch Ammoniak nicht getrübt: Belladonnin und andere fremde Basen. Das sorgfältig im Exsiccator getrocknete Atropinsulfat schmelze gegen 183° C. Ein beträchtlicher Gehalt an Hyoscyaminsulfat würde den Schmelzpunkt erhöhen und Linksdrehung bewirken. Reines Atropinsulfat ist in wässeriger Lösung optisch inactiv.

Versetzt man eine heisse, mit Salzsäure angesäuerte, wässerige Atropinsulfatlösung (1 : 50) mit Goldchlorid, so sollen sich beim Erkalten keine oder doch nur ganz vereinzelte glänzende Blättchen oder nadelförmige Krystalle von Hyoscyaminogoldchlorid ausscheiden. Ueber die Eigenschaften des reinen Atropingoldchlorids s. S. 1450.

Valeriansaures Atropin: $C^{17}H^{23}NO^3$, $C^5H^{10}O^2 + {}^1/_2H^2O$. *Atropinum valerianicum*, Atropinvalerianat. Zur Darstellung dieses Salzes löst man 28 g reinen Atropins und 10 g vollkommen entwässerter, bei 175° C. siedender Valeriansäure in 20 ccm absoluten Alkohols, mischt alsdann die klare Flüssigkeit mit der 10fachen Menge wasserfreien Aethers, stellt hierauf die Mischung in einem gut verschlossenen, geradwandigen Gefäss einige Zeit an einen möglichst kühlen Ort und setzt sie schliesslich einer Temperatur unter 0° aus. Die allmälig ausgeschiedenen Krystalle sind alsdann zu sammeln, mit wenig wasserfreiem Aether abzuspülen und schliesslich bei möglichst niedriger Temperatur an einem völlig trockenen Ort zu trocknen.

Das valeriansaure Atropin bildet leicht zersetzbare, farblose, hygroskopische, feine Krystalle oder leichte, weisse, krystallinische Krusten, welche schwach nach Valeriansäure riechen. In Wasser und in Alkohol löst es sich in jedem Mengenverhältnisse zu einer schwach alkalisch reagirenden Flüssigkeit. In absolutem Aether ist es unlöslich. Es erweicht schon etwas über 20° C. und schmilzt bei 42° C. zu einer farblosen Flüssigkeit, die beim Erkalten nicht wieder krystallinisch erstarrt.

Das Atropinvalerianat hat zeitweilig eine beschränkte Anwendung in der Augenheilkunde gefunden.

Salicylsaures Atropin: $C^{17}H^{23}NO^3$, $C^7H^6O^3$, bereitet durch Neutralisation einer alkoholischen Lösung von Salicylsäure mit Atropin, bildet ein weisses, krystallinisches, in Wasser nicht gerade leicht lösliches Pulver.

Das Rechts-Atropin: $C^{17}H^{23}NO^3$ (s. S. 1445), bildet weisse, glänzende, bei 110 bis 111° C. schmelzende Nadeln, die in ihrem chemischen und physiologischen Verhalten im Wesentlichen mit dem inactiven Atropin übereinstimmen, jedoch in Lösung den polarisirten Lichtstrahl nach rechts ablenken. Das Golddoppelsalz scheidet sich zunächst ölig aus, lässt sich aber nach dem Erstarren durch Umkrystallisiren in glanzlose, tief gelbe, bei 146 bis 147° C. schmelzende Krystalle verwandeln (Ladenburg).

Das Links-Atropin: $C^{17}H^{23}NO^3$ (s. S. 1445), bildet ein weisses, krystallinisches, bei 111° C. schmelzendes Pulver, dessen Lösungen den polarisirten Lichtstrahl nach links ablenken. Das Golddoppelsalz krystallisirt in glänzenden, bei 146° C. schmelzenden Schuppen. In seinem sonstigen Verhalten gleicht es im Wesentlichen dem inactiven Atropin (Ladenburg).

Homatropin: $C^{16}H^{21}NO^3$.

Syn.: *Homatropinum*, Oxytoluyltropeïn.

Von den zahlreichen, von Ladenburg dargestellten Tropeïnen (siehe S. 1449) hat nur das Oxytoluyltropeïn oder Homatropin eine arzneiliche Anwendung gefunden. Dasselbe besitzt eine ebenso stark pupillenerweiternde Wirkung wie das Atropin, dieselbe geht jedoch bereits nach 12 bis 24 Stunden vorüber, wogegen die des Atropins etwa acht Tage anhält.

Zur Darstellung des Homatropins wird das Atropinsalz der Mandelsäure (s. S. 1080) mehrere Tage lang auf dem Wasserbade mit verdünnter Salzsäure erhitzt, alsdann die klare Lösung durch Kaliumcarbonat gefällt und das ausgeschiedene Oel durch Chloroform ausgeschüttelt:

$$\underset{\text{Mandelsaures Tropin}}{C^8H^{15}NO, C^8H^8O^3} = H^2O + \underset{\text{Homatropin.}}{C^{16}H^{21}NO^3}$$

Zur weiteren Reinigung führt man das nach dem Abdestilliren des Chloroforms zurückbleibende Oel, nach dem Lösen in verdünnter Salzsäure, durch Fällung mittelst Goldchlorid-, bezüglich Pikrinsäurelösung in das Golddoppelsalz, bezüglich in das Pikrat des Homatropins über, reinigt diese Verbindungen durch Umkrystallisation aus heissem Wasser und scheidet daraus schliesslich die Base wieder ab. Aus der reinen Goldverbindung lässt sich durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff leicht das reine Homatropinchlorhydrat gewinnen. Aus dem Pikrat kann die freie Base durch Lösen in so viel heissen Wassers, dass das Salz in der Kälte gelöst bleibt, Versetzen der Lösung mit überschüssigem Kaliumcarbonat und Ausschütteln der Flüssigkeit mit Chloroform leicht abgeschieden werden. Nach dem Trocknen der Chloroformlösung mittelst frisch geglühten Kaliumcarbonats und Abdestilliren des Lösungsmittels verbleibt das Homatropin als ein Oel, welches nur sehr schwer in Krystalle verwandelt werden kann. Letztere bilden farblose, bei 93,5 bis 98,5° C. schmelzende, hygroskopische Prismen. Das Homatropin und seine Salze liefern die Vitali'sche Reaction (s. S. 1447) ebenfalls, jedoch ist die Violettfärbung etwas weniger beständig als beim Atropin.

Das bromwasserstoffsaure Homatropin: $C^{16}H^{21}NO^3$, HBr, lässt sich leicht krystallinisch erhalten, so dass es direct aus der rohen Base dargestellt werden kann. Aus Wasser umkrystallisirt, bildet es farblose, zu Warzen vereinigte, in Wasser leicht lösliche Krystallgruppen.

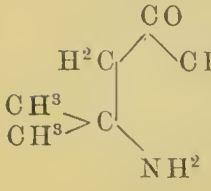
Die Reinheit des Homatropinhydrobromids ergiebt sich durch das Aeussere, die Flüchtigkeit, sowie die klare, farblose und neutrale Löslichkeit in Wasser. Kalilauge ruft in der wässerigen Lösung des Homatropinhydrobromids eine weisse Ausscheidung hervor, die sich jedoch in einem Ueberschusse des Fällungsmittels wieder auflöst. Gerbsäurelösung bewirke in der wässerigen Lösung (1 : 20) keine Trübung, ebenso wenig Platinchloridlösung, nach vorherigem Zusatze von Salzsäure.

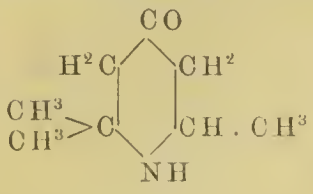
Auch das salzsaure Homatropin kann nach längerem Stehen aus sehr concentrirter Lösung krystallisirt erhalten werden. Das Golddoppelsalz: $C^{16}H^{21}NO^3$, HCl + $AuCl^3$, scheidet sich meist ölig ab, erstarrt aber bald krystallinisch und lässt sich dann aus heissem Wasser umkrystallisiren.

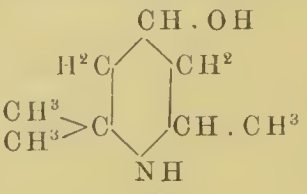
Das Homatropinsulfat: $(C^{16}H^{21}NO^3)^2H^2SO^4$, wird entsprechend dem Atropinsulfat dargestellt. Es bildet seidenglänzende Nadeln, welche aus Wasser umkrystallisirt werden können.

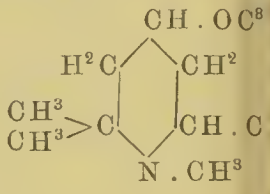
Euphtalmin wird von Harries ein Abkömmling des Diacetonamins (s. S. 337) genannt, welches durch mydriatische Wirkung ausgezeichnet sein

soll, ohne die Accommodation zu beeinflussen. Das Diacetonamin (I.) wird zur Gewinnung dieser Base durch Einwirkung von Acetaldehyd in Vinyldiacetonamin (II.) verwandelt und dieses durch Reduction in Vinyldiacetonalkamin (III.) übergeführt. Letzteres tritt in zwei stereoisomeren Formen, stabil vom Schmelzp. 136° C., labil vom Schmelzp. 160° C., auf. Durch Methylirung der labilen Form durch Einwirkung von CH^3J, und darauf folgende Behandlung mit Mandelsäure und verdünnter Salzsäure, entsprechend der Darstellung der Tropeïne (s. S. 1449), resultirt das Euphtalmin (IV.):


I.


II.


III.


IV.

Das Euphtalminhydrochlorid: $C^{17}H^{25}NO^3$, HCl, bildet ein weisses, krystallinisches, bei 183° C. schmelzendes Pulver, welches leicht löslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol ist. Das Euphtalminsalicylat: $C^{17}H^{25}NO^3$, $C^7H^6O^3$, schmilzt bei 115° C.; dasselbe ist auch leicht löslich in Wasser.

Als Eucain-B wird das Benzoylderivat der stabilen Form des Vinyldiacetonalkamins bezeichnet. Dasselbe dient in Gestalt seines Hydrochlorids als locales Anästheticum (Merling).

Hyoscyamin: $C^{17}H^{23}NO^3$.

Das Hyoscyamin ist im Jahre 1833 von Geiger und Hesse entdeckt und später besonders von Reichard und Höhn, sowie von Ladenburg, E. Schmidt, Will, Bredig und Anderen näher untersucht worden.

Das Hyoscyamin findet sich neben Scopolamin (s. dort), sowie dem mit ihm isomeren Pseudohyoscyamin und vielleicht auch neben Atropin in den Samen und den Blättern (bis 0,3 Proc.) von *Hyoscyamus niger* und *H. muticus*, sowie in der Wurzel von *Scopolia atropoides*, *Sc. carniolica* und *Sc. japonica*. Es kommt ferner vor in den Blättern (nur in gewissen Sorten) der *Duboisia myoporoides* (Duboisin), in der Belladonnawurzel und in dem Stechapfelsamen, in Stechapfelblättern (0,4 Proc.), in der Wurzel von *Scopolia Hlardnackiana*, sowie in dem Kraut von *Anisodus luridus*. Auch in *Lactuca sativa* und *L. virosa* sollen nach Dymond zur Zeit der Blüthe kleine Mengen von Hyoscyamin vorkommen.

Die Darstellung des Hyoscyamins geschieht aus dem Bilsenkrautsamen in einer ähnlichen Weise, wie die des Atropins aus der Belladonnawurzel (s. S. 1445). Da das Hyoscyamin durch Kaliumcarbonat nicht vollständig ausgefällt wird, so ist zur vollständigen Gewinnung desselben die alkalische Mutterlauge wiederholt mit Aether oder Chloroform auszuschütteln (vergl. S. 1445).

Das Hyoscyamin krystallisirt in farblosen, lockeren, seidenglänzenden, bei 108,5° C. schmelzenden, alkalisch reagirenden (Phenolphtaleïn röthenden) Nadeln. Sein Krystallisationsvermögen ist geringer als das des Atropins. In Wasser und verdünntem Alkohol ist es löslicher als jenes, es verbleibt daher bei der Atropindarstellung aus Belladonna und Datura in den Mutterlaugen. Aus verdünntem Alkohol scheidet es sich bisweilen als Gallerte ab. In Aether und Chloroform ist das Hyoscyamin leicht löslich. Die Lösungen des Hyoscyamins drehen den polarisirten Lichtstrahl nach links: $[\alpha]_D = -20{,}97°$. Gegen die allgemeinen Alkaloidreagentien, sowie gegen heisse

concentrirte Schwefelsäure und Wasser, gegen rauchende Salpetersäure und alkoholische Kalilauge (Vitali'sche Reaction) und gegen alkoholische Quecksilberchloridlösung (vergl. Atropin) verhält sich das Hyoscyamin im Wesentlichen ebenso wie das Atropin. Auch in der Wirkungsweise als Mydriaticum unterscheidet es sich nicht wesentlich davon. Durch Erhitzen mit Salzsäure, sowie beim Kochen mit Barytwasser wird das Hyoscyamin ebenso wie das Atropin in Tropin (früher Hyoscin genannt) und in Tropasäure (Hyoscinsäure), bezüglich Atropasäure gespalten. Die Salze des Hyoscyamins sind krystallisirbar. Das Hyoscyaminsulfat: $(C^{17}H^{23}NO^3)^2H^2SO^4 + 2H^2O$, krystallisirt aus Alkohol in farblosen, leicht löslichen, bei 206° C. schmelzenden Nadeln; das Hyoscyaminhydrobromid: $C^{17}H^{23}NO^3$, HBr, krystallisirt beim Verdunsten der wässerigen Lösung in derben Krystallen. Das Platindoppelsalz: $(C^{17}H^{23}NO^3, HCl)^2 + PtCl^4$, krystallisirt in Formen des triklinen Systems. Versetzt man die concentrirte Lösung des salzsauren Hyoscyamins mit Goldchlorid, so scheidet sich zunächst ein Niederschlag aus, der sehr bald krystallinisch wird. Durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser lässt sich derselbe leicht in goldgelbe, stark glänzende, bei 160 bis 162° C. schmelzende Blätter: $C^{17}H^{23}NO^3$, HCl + $AuCl^3$, verwandeln, die in kochendem Wasser nicht schmelzen und deren Lösung weder beim Kochen noch am Lichte reducirt wird.

Ueber die Umwandlung von Hyoscyamin in Atropin s. S. 1444.

Pseudohyoscyamin: $C^{17}H^{23}NO^3$, findet sich nach E. Merck neben Hyoscyamin und Scopolamin in den Blättern von *Duboisia myoporoïdes*. Zur Darstellung desselben wird das durch Krystallisation möglichst von Hyoscyamin und Scopolamin befreite Rohalkaloid in Chloroform gelöst und dieser Lösung viel Aether zugesetzt. Aus dieser Flüssigkeit scheidet sich dann allmälig das Pseudohyoscyamin in kleinen, etwas gelb gefärbten, bei 133 bis 134° C. schmelzenden Nadeln ab, welche schwer löslich in Wasser und Aether, leicht löslich in Alkohol und Chloroform sind. Diese Lösungen sind linksdrehend. Das Golddoppelsalz: $C^{17}H^{23}NO^3$, HCl + $AuCl^3$, bildet glänzende, gelbe Blättchen, die bei 176° C. schmelzen und sich in heissem Wasser leicht lösen. Das Platindoppelsalz: $(C^{17}H^{23}NO^3, HCl)^2PtCl^4 + 2H^2O$, krystallisirt in federartig gruppirten, in Wasser schwer löslichen Nadeln. Durch Kochen mit Barytwasser wird das Pseudohyoscyamin in Atropasäure (s. S. 1103) und in eine mit dem Tropin: $C^8H^{15}NO$, isomere Base gespalten.

Scopolamin: $C^{17}H^{21}NO^4 + H^2O$.

(Links-Scopolamin.)

Die Mutterlaugen, welche bei der Darstellung des Hyoscyamins aus Bilsenkrautsamen und aus Stechapfelsamen resultiren, enthalten eine schwer krystallisirbare, in naher Beziehung zum Atropin und Hyoscyamin stehende Base, das Scopolamin[1]). Das Scopolamin findet sich in beträchtlicher Menge auch in gewissen Sorten von Duboisiablättern, sowie in kleinerer Menge, neben inactivem Scopolamin, in der Wurzel von *Scopolia japonica*, *Sc. carniolica* und *Sc. atropoides*. Auch die Wurzel von *Atropa Belladonna* scheint sehr geringe Mengen von Scopolamin zu enthalten (E. Schmidt).

---

[1]) Die von Ladenburg mit dem Namen Hyoscin bezeichnete, mit dem Atropin und Hyoscyamin isomere Base: $C^{17}H^{23}NO^3$, konnte bisher weder aus Hyoscyamussamen, noch aus Scopoliawurzel isolirt werden. Ob daher ein derartiges Alkaloid wirklich existirt, ist zweifelhaft.

Zur Isolirung dieses Alkaloids führt man jene Mutterlaugen durch Sättigung mit Bromwasserstoffsäure oder Jodwasserstoffsäure in Hydrobromide, bezüglich Hydrojodide über und reinigt die bei längerem Stehen, namentlich nach Zusatz von absolutem Alkohol, sich allmälig ausscheidenden Krystalle durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol. Aus diesen Salzen kann dann die freie Base, wie unten angegeben ist, gewonnen werden. Das Scopolamin kann aus jenen Mutterlaugen auch durch Ansäuern derselben mit Salzsäure und fractionirtes Fällen der zuvor mit Wasser verdünnten Lösungen mit Goldchlorid gewonnen werden. Hierbei wird zunächst nur das sehr schwer lösliche Scopolamingoldchlorid abgeschieden. Durch wiederholte Umkrystallisation aus heissem Wasser gelingt es alsdann leicht, das schwerer lösliche, in gut ausgebildeten, glänzenden, breiten, gelben Prismen (Schmelzp. 210 bis 214° C.) krystallisirende Scopolamingoldchlorid: $C^{17}H^{21}NO^4$, HCl + $AuCl^3$, von dem beigemengten, leichter löslichen, in den Mutterlaugen verbleibenden Hyoscyamin- und Atropingoldchlorid zu trennen. Nach dem Zerlegen des Scopolamingoldchlorids mit Schwefelwasserstoff, Versetzen der concentrirten Lösung des dabei resultirenden Hydrochlorids mit Kaliumcarbonat, Ausschütteln der Mischung mit Chloroform und Abdestilliren des letzteren Lösungsmittels verbleibt das Scopolamin als ein zäher, schwer krystallisirender Syrup. Durch Krystallisation aus Aether lässt sich das Scopolamin auch in compacte, farblose, bei 59° C. schmelzende Krystalle verwandeln. Die qualitativen Reactionen des Scopolamins: Verhalten gegen heisse, concentrirte Schwefelsäure und Wasser und gegen die Vitali'sche Reaction (s. Atropin), sind denen des Hyoscyamins und Atropins sehr ähnlich. Auch die mydriatische Wirkung des Scopolamins ist mindestens ebenso stark wie die des Atropins.

Wird das krystallisirte Scopolamin über Schwefelsäure aufbewahrt, so verwandelt es sich, unter Abgabe von Wasser, in eine amorphe, farblose, durchsichtige Masse. Das Scopolamin ist in Wasser leichter löslich als Atropin; von Alkohol, Aether, Chloroform und verdünnten Säuren wird es leicht gelöst. Die alkoholische Lösung ist stark linksdrehend. Wird dieselbe bei niedriger Temperatur mit etwas Natronlauge versetzt, so geht das Scopolamin in eine optisch inactive, damit isomere Base über: inactives Scopolamin. Letzteres scheint zu dem naturellen, stark linksdrehenden Scopolamin in einer ähnlichen Beziehung zu stehen, wie das Hyoscyamin zum Atropin.

Das inactive Scopolamin: $C^{17}H^{21}NO^4 + H^2O$, welches auch präexistirend in der Scopoliawurzel vorkommt, bildet farblose, durchsichtige, monokline Krystalle, welche bei 56° C. schmelzen. In dem chemischen Verhalten stimmt das inactive Scopolamin mit dem optisch activen im Wesentlichen überein. Das Hydrobromid desselben: $C^{17}H^{21}NO^4$, HBr, bildet monokline, nur 2 Proc. Krystallwasser enthaltende Krystalle, welche entwässert bei 180° C. schmelzen.

Wird das Scopolamin längere Zeit mit Barytwasser gekocht, so wird es in Scopolin: $C^8H^{13}NO^2$, und Atropasäure: $C^9H^8O^2$ (s. S. 1103), gespalten (E. Schmidt):

$$C^{17}H^{21}NO^4 = C^8H^{13}NO^2 + C^9H^8O^2.$$

Das Scopolin: $C^8H^{13}NO^2$, bildet farblose, nadelförmige, bei 110° C. schmelzende Krystalle, welche unzersetzt flüchtig sind (Siedep. 241 bis 243° C.). Dasselbe ist leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer löslich in Petroleumäther. Das Scopolin ist optisch inactiv; dasselbe wirkt nicht mydriatisch. Sein Golddoppelsalz: $C^8H^{13}NO^3$, HCl + $AuCl^3$, bildet federbartartig gruppirte, bei 223 bis 225° C. schmelzende, gelbe Kryställchen; sein Platindoppelsalz: $(C^8H^{13}NO^2, HCl)^2PtCl^4 + H^2O$, rothbraune, bei 228 bis 230° C. schmelzende, monokline Krystalle.

Gegen Kaliumdichromat und Schwefelsäure erweist sich das Scopolin sehr beständig. Kaliumpermanganat führt es in Scopoligenin: $C^7H^{11}NO^2$, über, eine secundäre, in farblosen, sublimirbaren, bei 205,5° C. schmelzenden Nadeln krystallisirende Base, die leicht löslich in Wasser, Alkohol und Chloroform, schwer löslich in Aether und Petroleumäther ist. Durch Einwirkung von Jodmethyl geht das Scopoligenin wieder in Scopolin über. Durch Destillation von Methylscopolinmethyljodid: $C^8H^{12}(CH^3)NO^2.CH^3J$, welches entsprechend dem Methyltropinmethyljodid (s. S. 1449) darzustellen ist, mit Kalihydrat wird Trimethylamin und ein ketonartiger, wenig beständiger Körper $C^7H^8O^2$ gebildet. Wird das Scopolin mit organischen Säureanhydriden erhitzt, so entstehen ätherartige, den Tropeïnen (s. S. 1449) entsprechende Verbindungen „Scopoleïne“ (W. Luboldt). Das Scopolin dürfte in seiner chemischen Constitution dem Tropin (s. S. 1449) nahestehen.

Das Scopolaminsulfat: $(C^{17}H^{21}NO^4)^2H^2SO^4$, und das Scopolaminhydrochlorid: $C^{17}H^{21}NO^4$, $HCl + 2H^2O$, bilden farblose, nadelförmige, in Wasser leicht lösliche Krystalle. Das Scopolaminhydrojodid: $C^{17}H^{21}NO^4$, HJ, scheidet sich aus Wasser in compacten, prismatischen Krystallen aus, die mässig leicht in Wasser löslich sind.

Scopolaminhydrobromid: $C^{17}H^{21}NO^4$, $HBr + 3H^2O$ [1]).

Moleculargewicht: 438.

(In 100 Theilen, $C^{17}H^{21}NO^4$: 69,19; HBr: 18,49; H^2O: 12,32.)

Scopolaminum hydrobromicum.

Dieses, durch Krystallisationsfähigkeit ausgezeichnete Salz wird durch Sättigung von Scopolamin mit wässeriger Bromwasserstoffsäure und langsames Verdunsten dieser Lösung leicht erhalten. Dasselbe bildet grosse, farblose, glasglänzende, tafelförmig ausgebildete, rhombische Krystalle, welche sich leicht in Wasser zu einer sehr schwach sauer reagirenden, bitter und zugleich kratzend schmeckenden Flüssigkeit lösen. In Alkohol ist das Scopolaminhydrobromid schwerer löslich. Diese Lösungen sind linksdrehend; für wasserfreies Salz beträgt in wässeriger, 6,5 procentiger Lösung bei 15,8° C. $[\alpha]_D = -25°, 45'$. Es kommen jedoch im Handel auch Scopolaminhydrobromide von schwächerem Drehungsvermögen vor. Letztere, aus Scopoliawurzel dargestellten Hydrobromide bestehen aus einem isomorphen Gemisch von Links-Scopolamin- und inactivem Scopolaminhydrobromid. In der physiologischen Wirkung unterscheiden sich diese Präparate kaum von dem reinen Links-Scopolaminhydrobromid. Ueber Schwefelsäure und bei 100° verliert das normaldrehende Salz sein Krystallwasser vollständig; die schwach drehenden Scopolaminhydrobromide geben über Schwefelsäure bisweilen, jedoch nicht alles, Krystallwasser ab. Das über Schwefelsäure und nöthigenfalls dann noch bei 100° entwässerte, normaldrehende Salz sintert bei 182° C. zusammen, um gegen 193° C., unter Zersetzung, vollständig zu schmelzen. Die schwach drehenden Scopolaminhydrobromide schmelzen im entwässerten Zustande schon bei 180 bis 181° C.

Prüfung. Die Reinheit des Scopolaminhydrobromids ergiebt sich zunächst durch die Farblosigkeit, die gute Krystallausbildung, die Flüchtigkeit und die leichte Löslichkeit in Wasser mit sehr schwach saurer Reaction. Natronlauge ruft in der wässerigen Lösung (1 : 20) vorübergehend eine weisse

[1]) Irrthümlicher Weise auch als Hyoscinhydrobromid bezeichnet.

Trübung hervor, die auf weiteren Zusatz wieder verschwindet. Ammoniak trübe die 1 : 20 bereitete wässerige Lösung nicht. Beim Trocknen über Schwefelsäure verliere es nahezu 12,3 Proc. an Gewicht.

Das in der Augenheilkunde ebenfalls angewendete, in den Blättern der australischen Solanee *Duboisia myoporoides* neben amorphen Basen enthaltene Duboisin ist im reinen Zustande, je nach der Sorte der Blätter, die zur Darstellung desselben diente, identisch mit Hyoscyamin oder mit Scopolamin.

Belladonnin: $C^{17}H^{21}NO^2$ (amorphes Apoatropin), findet sich als Umwandlungsproduct des Atropins, Hyoscyamins und Apoatropins in den letzten Mutterlaugen von der Atropin- und Atropinsulfatdarstellung. Das Belladonnin entsteht, wenn salzsaures Apoatropin, mit etwas Salzsäure befeuchtet, dem Sonnenlichte ausgesetzt wird, sowie beim Kochen von Apoatropin mit verdünntem Barytwasser, verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure. Das Belladonnin bildet eine farblose, firnissartige Masse, deren Salze nicht krystallisiren. Beim anhaltenden Kochen mit gesättigtem Barytwasser zerfällt es in Tropin: $C^8H^{15}NO$, und Atropasäure: $C^9H^8O^2$.

Das „käufliche Belladonnin“ scheint ein Gemisch von nicht krystallisirenden Basen der Belladonna mit eigentlichem Belladonnin und wechselnden Mengen von Tropin, Apoatropin, Atropin und vielleicht auch Hyoscyamin zu sein.

Ephedrin und Pseudoephedrin: $C^{10}H^{15}NO$, sind zwei isomere, in *Ephedra vulgaris helvetica*, bezüglich in einer anderen Ephedraart enthaltene, krystallisirbare Alkaloide, von denen ersteres bei 30° C., letzteres bei 116° C. schmilzt. Zur Darstellung des Ephedrins wird das Kraut der *Ephedra vulgaris*, *varietas helvetica* mit Alkohol extrahirt, das von Alkohol befreite Extract mit Ammoniak alkalisch gemacht und mit Chloroform ausgeschüttelt. Das nach dem Abdestilliren des Chloroforms restirende Alkaloid wird zur Reinigung in das Hydrochlorid verwandelt und letzteres aus Aether-Alkohol umkrystallisirt. Das Pseudoephedrin wird in gleicher Weise aus einer anderen, nicht näher bezeichneten Ephedraart gewonnen.

Das Ephedrin bildet eine weisse, krystallinische, in Wasser, Alkohol, Aether und Chloroform leicht lösliche Masse, welche gegen 255° C. ohne Zersetzung siedet. Es ist eine secundäre Base, deren Salze krystallisirbar sind. Beim Kochen des Ephedringoldchlorids wird Methylamin, Benzaldehyd und Benzoësäure gebildet. Bei der directen Oxydation liefert es Benzoësäure, Oxalsäure und Methylamin (E. Merck). Wird das Ephedrin längere Zeit mit verdünnter Salzsäure auf 180° C. erhitzt, so geht es in das bei 114° C. schmelzende Isoephedrin: $C^{10}H^{15}NO$, über. Ephedrin wirkt in 10procentiger wässeriger Lösung seines krystallisirbaren Hydrochlorids (Schmelzpunkt 214,5° C.) mydriatisch.

Als Mydrin wird ein Gemisch aus 100 Thln. salzsauren Ephedrins und 1 Thl. salzsauren Homatropins bezeichnet.

Das Pseudoephedrin bildet farblose, bei 116° C. schmelzende Krystalle von schwachem, angenehmem Geruche. Es ist eine secundäre Base, welche sich wenig in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Aether löst. Die Salze des Pseudoephedrins sind gut krystallisirbar. Kaliumpermanganat erzeugt daraus Benzoësäure und Methylamin. In 10procentiger wässeriger Lösung wirkt auch das Hydrochlorid des Pseudoephedrins (Schmelzp. 175° C.) mydriatisch (Ladenburg).

In dem Kraute von *Ephedra monostachia* findet sich nach P. Spehr eine dem Ephedrin, Pseudoephedrin und Isoephedrin nahestehende, jedoch

nicht mydriatisch wirkende Base, der die Formel $C^{13}H^{18}NO$ zukommen soll. Dieselbe soll in monoklinen, bei 112° C. schmelzenden Säulen krystallisiren und bei der Oxydation Benzoësäure liefern.

Das Mandragorin: $C^{17}H^{23}NO^3$, der Mandragorawurzel besteht im Wesentlichen aus Hyoscyamin. Ausser dieser Base enthält die Mandragorawurzel noch ein dem Scopolamin nahestehendes Alkaloid (Thoms, Wentzel). Der Alkaloidgehalt der getrockneten Mandragorawurzel beträgt 0,32 Proc.

Solanin: $C^{42}H^{75}NO^{15}$ [1]).

Das Solanin ist im Jahre 1821 von Desfosses in den Beeren von *Solanum nigrum* entdeckt und später von Zwenger und Kindt, sowie von Hilger und Martin, von Firbas, Cazeneuve und Breteau u. A. näher untersucht worden.

Das Solanin findet sich in den Knollen, den Blättern, den Früchten und besonders in den während der Frühlingsmonate hervorschiessenden Keimen der Kartoffel (*Solanum tuberosum*) — Baup, Wackenroder, Otto —. Es kommt ferner vor in den verschiedenen Theilen des *Solanum Dulcamara*, des *S. lycopersicum* und des *S. sodomeum*, in den Früchten von *Solanum mammosum*, *S. verbascifolium*, *S. nigrum* und anderen Solanumarten (Desfosses, Peschier, Pelletier, Kennedy, Payen, Chevallier, Missaghi u. A.). Ob die Wurzel von *Scopolia atropoides* und *Sc. japonica* Solanin enthält, ist zweifelhaft. Ebenso ist es noch unentschieden, ob die als Solanin bezeichneten Stoffe verschiedenen Ursprunges identisch sind.

Zur Darstellung des Solanins extrahirt man frische, nicht zu lange, zuvor zerkleinerte Kartoffelkeime bei mässiger Wärme mit Essigsäure oder Weinsäure enthaltendem Wasser, presst die Masse aus, filtrirt den durch Absetzenlassen geklärten Abzug und versetzt ihn alsdann mit Ammoniak bis zur alkalischen Reaction. Nach 24stündigem Stehen sammelt man den ausgeschiedenen Niederschlag, wäscht ihn mit ammoniakhaltigem Wasser, presst ihn aus und kocht ihn endlich wiederholt mit Alkohol von 90 bis 91 Proc. aus. Das aus dem Filtrat auskrystallisirte Solanin ist durch wiederholte Umkrystallisation aus kochendem Alkohol, eventuell unter Zusatz einer geringen Menge reiner Thierkohle, zu reinigen.

Das Solanin bildet feine, weisse, glänzende, bitter schmeckende, schwach alkalisch reagirende Nadeln, welche bei 245° C. schmelzen. In Wasser ist das Solanin fast unlöslich, auch in kaltem Alkohol ist es nur wenig löslich; reichlicher wird es von heissem Alkohol gelöst. Aether und Benzol lösen nur sehr geringe Mengen davon auf. Die heiss gesättigten Lösungen des Solanins in Alkohol oder Amylalkohol gelatiniren beim Erkalten. Concentrirte Schwefelsäure löst das Solanin orangefarben auf, eine Färbung, die bei längerem Stehen oder bei gelindem Erwärmen in Braunroth übergeht. Erdmann'sches Reagens (s. S. 1368) löst es mit röthlichgelber, allmälig in Schmutzigroth und endlich in Violett übergehender Farbe. Froehde's Reagens (s. S. 1368) färbt sich mit Solanin zunächst gelbroth, dann vorübergehend kirschroth und endlich rothbraun. Fügt man zu der Lösung des Solanins in concentrirter Schwefelsäure tropfenweise Bromwasser (etwa ein gleiches Volumen) zu, so tritt eine rothe Streifung in der Flüssigkeit auf. Schichtet man die alkoholische Lösung des Solanins mit concentrirter Schwefel-

[1]) $C^{42}H^{75}NO^{15}$ nach Hilger, $C^{43}H^{69}NO^{16}$ nach Zwenger, $C^{52}H^{93}NO^{18}$ nach Firbas, $C^{28}H^{47}NO^{10} + 2H^2O$ nach Cazeneuve und Breteau.

säure, so zeigt sich an der Berührungsfläche eine rothe Zone. Auch beim Anfeuchten mit einem Gemische aus 9 Vol. absolutem Alkohol und 6 Vol. reiner Schwefelsäure zeigt das Solanin eine Rothfärbung.

Löst man Solanin in einigen Tropfen Selenschwefelsäure (0,3 g selensaures Natrium, 8 ccm Wasser, 6 ccm concentrirte Schwefelsäure) und erwärmt gelinde, so tritt bei darauf folgendem ruhigem Stehen eine schön himbeerrothe Färbung ein (nach Wothtschall noch bei 0,00003 g Solanin). Die gleiche Reaction tritt auch ein, wenn an Stelle von selensaurem Natrium Tellursäure angewendet wird (Bauer). Solanidin verhält sich ebenso. Vanadinschwefelsäure (1 Thl. vanadinsaures Ammonium in 1000 Thln. concentrirter Schwefelsäure) löst Solanin und Solanidin zunächst orangefarben, dann roth und schliesslich blauviolett.

Verdünnte Salzsäure oder Schwefelsäure spalten das Solanin langsam in der Kälte, rasch beim Erhitzen in Traubenzucker (?) und in Solanidin: $C^{26}H^{41}NO^2$ (Hilger).

Das gebildete salzsaure, bezüglich schwefelsaure Solanidin scheidet sich bei dieser Spaltung als schwer lösliches Krystallpulver ab. Das aus diesen Salzen durch Ammoniak frei gemachte und aus Aether umkrystallisirte Solanidin bildet feine, farblose, seidenglänzende, bei 208° C. schmelzende Nadeln, welche schwer in Wasser, leicht in siedendem Alkohol und in Aether löslich sind. Das Solanidin ist eine stärkere Base als das Solanin. Mit Säuren liefert es meist krystallisirbare, in Wasser schwer lösliche Salze. Bei längerer Berührung mit starker Salzsäure wird das Solanidin (auch das Solanin) in amorphes, hellgelbes Solanicin: $C^{50}H^{78}N^2O$ (?), und in ein in seinen Eigenschaften modificirtes Solanin verwandelt.

Kalihydrat zeigt weder im gelösten noch im geschmolzenen Zustande eine Einwirkung auf das Solanin. Das Solanin ist nur eine sehr schwache Base. Es löst sich leicht in Säuren auf und liefert damit gummiartige, nicht krystallisirende, in Wasser und in Alkohol lösliche Salze. Aus alkoholischer Lösung werden dieselben durch Aether gefällt.

Sowohl das Solanin als auch das Solanidin wirken als Gifte.

Bei dem Nachweise des Solanins in toxikologischen Fällen ist die Anwendung starker Mineralsäuren möglichst zu vermeiden. Von Aether, Chloroform, Benzol und Petroleumäther wird es weder aus saurer noch aus alkalischer Lösung aufgenommen; heisser Amylalkohol entzieht es sowohl der sauren als auch der alkalischen Lösung. Es zeigt das Solanin in dem Verhalten gegen Lösungsmittel eine gewisse Aehnlichkeit mit dem Morphin, von dem es sich jedoch sowohl in dem Verhalten gegen die allgemeinen Alkaloidreagentien, als auch in seinen Specialreactionen (s. dort) wesentlich unterscheidet.

Zur Abscheidung des Solanins extrahirt man am geeignetsten das Untersuchungsobject mit weinsäurehaltigem Wasser, dampft den filtrirten Auszug nach Neutralisation mit gebrannter Magnesia zur Trockne ein, kocht den Rückstand mit Alkohol aus und filtrirt heiss ab. Ist die Menge des vorhandenen Alkaloids keine zu geringe, so gelatinirt der alkoholische Auszug beim Erkalten.

Von den allgemeinen Alkaloidreagentien zeigt nur Phosphomolybdänsäure das Solanin noch in sehr verdünnten Lösungen durch eine gelbe Fallung an. Wird jedoch das Solanin durch Kochen mit Salzsäure zuvor in Solanidin verwandelt, so bewirkt die Mehrzahl der allgemeinen Alkaloidreagentien charakteristische Fällungen. Ueber das Verhalten gegen Schwefelsäure etc. siehe oben.

Um das Solanin in den Kartoffeln quantitativ zu bestimmen,

verfährt man nach O. Schmiedeberg und G. Meyer in folgender Weise: 500 g Kartoffeln werden mit Hülfe eines Reibeisens zu Brei zerkleinert und das letztere mit destillirtem Wasser nachgewaschen. Die flüssigen Bestandtheile des Breies werden dann von den festen durch Abpressen getrennt, die Pressflüssigkeit nach dem Absetzen von der Stärke abgegossen, letztere noch einmal mit Wasser decantirt und die vereinigten Flüssigkeiten nach Neutralisation mit Ammoniak zur Extractconsistenz eingedampft. Inzwischen wird der Pressrückstand zweimal mit der mehrfachen Menge heissen Alkohols gut gemischt und letzterer nach mehrstündigem Stehen vollständig abgepresst. Die vereinigten alkoholischen Auszüge werden filtrirt und die zurückgebliebene Stärke mit Alkohol gut ausgewaschen. Der Verdampfungsrückstand der Pressflüssigkeit wird nun mit dem alkoholischen Filtrate ausgezogen, abfiltrirt und das Ungelöste mit heissem Alkohol nachgewaschen.

Aus dem so gewonnenen alkoholischen Filtrate krystallisirt meistens nach halbstündigem Stehen etwas Asparagin aus, von welchem die überstehende Flüssigkeit getrennt wird. Diese wird sodann auf dem Dampfbade zur Extractconsistenz eingedampft, mit schwefelsäurehaltigem Wasser aufgenommen, abfiltrirt und der Rückstand nachgewaschen. Die so erhaltene, vollkommen klare Flüssigkeit wird leicht erwärmt, mit Ammoniak übersättigt und einen Tag bei Seite gestellt. Das Solanin scheidet sich dann in kleinen Krystallen ab, welche nach dem Abfiltriren durch ein gewogenes Filter, Abwaschen mit Wasser und Aether, und Trocknen bei 100° direct zur Wägung gelangen können.

Schmiedeberg und Meyer fanden im Januar und Februar in 1 kg Speisekartoffeln, geschält: 0,024 g, ungeschält: 0,044 g Solanin. Kartoffelkeime von 1 cm Länge enthielten 0,5 Proc., Kartoffelschalen 0,071 Proc. Solanin. Schnell fand in den weissen Theilen geschälter Kartoffeln pro Kilogramm 0,04 g, in den grauen Theilen bis 0,096 g Solanin. Nach R. Weil ist die Solaninbildung auf die Lebensthätigkeit von *Bacterium solaniferum* zurückzuführen.

Solaneïn: $C^{52}H^{83}NO^{13}$ (?), nennt Firbas ein amorphes, in den Kartoffelkeimen vorkommendes Alkaloid.

Dulcamarin: $C^{65}H^{100}N^2O^{29}$ (?), ist von Wittstein ein neben Solanin in den Stengeln von *Solanum Dulcamara* vorkommen sollendes Alkaloid genannt worden. Dasselbe soll eine blassgelbe, durchsichtige, harzartige, spröde, schwach alkalisch reagirende Masse bilden von anfänglich sehr bitterem, hinterher süssem Geschmack.

Das als Lycin: $C^5H^{11}NO^2$, bezeichnete, in den Stengeln und Blättern des Teufelzwirns, *Lycium barbarum*, in den Wicken- und Baumwollensamen, sowie in *Solanum nigrum* etc. enthaltene Alkaloid ist identisch mit dem Betaïn (s. S. 412).

Alkaloide der Calabarbohnen.

Physostigmin: $C^{15}H^{21}N^3O^2$, Eseridin: $C^{15}H^{23}N^3O^3$, Eseramin: $C^{16}H^{25}N^3O^3$, Calabarin.

Physostigmin: $C^{15}H^{21}N^3O^2$.

Moleculargewicht: 275.

(In 100 Theilen, C: 65,45; H: 7,63; N: 15,27; O: 11,65.)

Physostigminum, *Eserinum*, Eserin.

Das Physostigmin ist im Jahre 1864 von Jobst und Hesse in der Calabarbohne, dem Samen von *Physostigma venenosum*, entdeckt. Es findet sich in den Cotyledonen der Samen von *Physostigma venenosum* und von

Ph. cylindrospermum (etwa 0,1 Proc.), sowie in den Calinüssen (Pseudo-Calabarbohnen).

Darstellung. Das frisch bereitete, dünnflüssige, alkoholische Extract der Calabarbohne vermischt man mit Natriumbicarbonatlösung im Ueberschusse und schüttelt das Gemisch wiederholt mit Aether aus. Die auf diese Weise erzielten ätherischen Auszüge werden hierauf gemischt, mit sehr verdünnter Schwefelsäure geschüttelt, die saure Lösung rasch vom Aether getrennt, der in der sauren Flüssigkeit gelöste Aether mittelst der Luftpumpe entfernt und die Lösung alsdann durch ein angefeuchtetes Filter filtrirt, um die letzten Reste fettartiger Substanzen zu beseitigen. Die so gewonnene, vollkommen klare Lösung vermischt man von Neuem mit einem Ueberschusse von Natriumbicarbonat, schüttelt sie hierauf abermals mit Aether aus und lässt endlich den Aether verdunsten. Sollte sich das hierbei zurückbleibende Alkaloid noch nicht in verdünnter Essigsäure klar und farblos lösen, so ist die letztere Operation zu wiederholen.

Eigenschaften. Das Physostigmin scheidet sich aus Benzollösung in farblosen, rhombischen Krystallen, die bei 105° C. schmelzen, aus. Es kann, ohne sich zu verändern, kurze Zeit auf 100° C. erhitzt werden, wird es jedoch längere Zeit dieser Temperatur ausgesetzt, so färbt es sich roth und liefert dann mit Säuren roth gefärbte Lösungen. Diese Veränderung tritt sehr rasch ein, wenn man die feuchte Base auf 100° erhitzt. Das Physostigmin löst sich leicht in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff, weniger leicht in kaltem Wasser. Diese Lösungen lenken den polarisirten Lichtstrahl nach links ab. Das Physostigmin ist geschmacklos, reagirt alkalisch und neutralisirt die Säuren vollständig. Wird das Alkaloid in Wasser vertheilt und Kohlensäureanhydrid zugeleitet, so löst es sich alsbald auf, um bei gelindem Erwärmen der alkalisch reagirenden Lösung sich in farblosen Oeltröpfchen wieder abzuscheiden. Wird jedoch diese Lösung längere Zeit erhitzt, so färbt sie sich roth, und es bleibt beim Verdampfen derselben eine amorphe, kirschrothe, in Aether unlösliche Masse, Rubreserin, zurück. Eine ähnliche Veränderung erleidet das Alkaloid, wenn seine wässerige Lösung, namentlich bei Gegenwart von Alkali, bei gewöhnlicher Temperatur der Luft und dem Lichte ausgesetzt wird. Das Rubreserin: $C^{13}H^{16}N^2O^2$, scheidet sich dann in kleinen, rothen Nadeln aus, welche bei weiterer Oxydation in Eserinblau übergehen (O. Ehrenberg).

Die frisch bereiteten, anfänglich farblosen Lösungen des Physostigmins in verdünnten Säuren färben sich ebenfalls bald roth; ist die Zersetzung noch nicht zu weit vorgeschritten, so können sie durch Schwefelwasserstoff, schweflige Säure, Natriumthiosulfat, sowie durch Thierkohle wieder entfärbt werden. Durch Ammoniak, Kali- und Natronhydrat, sowie durch Natriumcarbonat wird das Physostigmin aus seinen Salzlösungen abgeschieden, jedoch gleichzeitig auch unter Rothfärbung mehr oder minder stark verändert. Bei Anwendung von Natriumbicarbonat färbt sich die Flüssigkeit erst nach einigen Stunden roth. Kocht man eine neutrale Lösung des schwefelsauren Physostigmins, so verliert dasselbe vollständig seine pupillenverengende Wirkung. Mit Zinkstaub oder mit Kalihydrat destillirt, liefert das Physostigmin, neben anderen Producten, CO^2 und Methylamin. Mit Jodalkylen (1 Mol.) vereinigt es sich zu krystallisirbaren Verbindungen. Das Physostigmin enthält eine OH-Gruppe (Petit, Polonowsky).

Wird die wässerige Lösung eines Physostigminsalzes bei Luftabschluss, unter Zusatz eines Alkalis, im Wasserstoffstrome destillirt, so wird CO^2 und Methylamin abgespalten. Im Destillationsrückstande verbleibt eine neue, krystallisirbare, jedoch leicht veränderliche Base, das Eserolin: $C^{13}H^{18}N^2O$.

Letztere Base wird neben Methylharnstoff auch gebildet beim Erhitzen von Physostigmin mit alkoholischem Ammoniak auf 150° C.

Concentrirte Salpetersäure löst das Physostigmin mit gelber Farbe, ebenso concentrirte Schwefelsäure; die letztere Lösung färbt sich jedoch bald olivengrün. Dampft man das Physostigmin mit rauchender Salpetersäure im Wasserbade ein, so verbleibt ein am Rande grün gefärbter Rückstand, der sich in Wasser, Alkohol und Schwefelsäure mit grüner Farbe löst. Chlorkalklösung färbt die Lösung des Physostigmins anfänglich intensiv roth, bei weiterem Zusatze findet jedoch vollständige Entfärbung statt. Fügt man der Lösung des Physostigmins in concentrirter Schwefelsäure etwas Bromwasser zu, so tritt eine rothbraune Färbung ein. Bromwasser allein ruft in der wässerigen Lösung des Alkaloids (noch 1 : 5000 verdünnt) einen gelblichen Niederschlag hervor.

Wird die wässerige Lösung des Physostigmins genau mit verdünnter Schwefelsäure neutralisirt, diese Flüssigkeit oder die wässerige Lösung eines Physostigminsalzes hierauf mit Ammoniak versetzt, dann im Wasserbade erwärmt und eingedampft, so verbleibt ein schön blau gefärbter Rückstand. Kalkwasser und Barytwasser rufen unter den gleichen Bedingungen die nämliche Färbung hervor. Dieser blaue Rückstand löst sich in Alkohol und in Ammoniak mit blauer Farbe wieder auf. Uebersättigt man diese alkoholische Lösung mit Essigsäure, so nimmt dieselbe eine rothe Färbung und starke Fluorescenz an. Wird die ammoniakalische Lösung dieses blauen Körpers mit Chloroform geschüttelt, so geht er in letzteres über; fügt man hierauf Essigsäure zu, so resultirt nach dem Schütteln eine obere, röthlich gefärbte, schön roth fluorescirende Schicht. In concentrirter Schwefelsäure löst sich dieser blaue Verdampfungsrückstand mit grüner Farbe, die bei allmäliger Verdünnung mit Alkohol in Roth übergeht, jedoch von Neuem grün wird, wenn der Alkohol verdunstet (Eber).

Das Physostigmin und einige seiner Salze, besonders das salicylsaure, finden in der Augenheilkunde Anwendung, da sie selbst in sehr verdünnter Lösung, auf die Conjunctiva des Auges gebracht, die Pupille bedeutend verkleinern (noch 0,1 mg).

Bei dem Nachweise des Physostigmins in toxikologischen Fällen ist das Licht, der Zutritt der Luft, hohe Temperatur, der Zusatz freier Mineralsäuren, sowie ätzender und kohlensaurer Alkalien zu vermeiden (vergl. oben). Phosphomolybdänsäure bewirkt noch in einer Verdünnung von 1 : 25 000 eine Fällung, ebenso Jod-Jodkalium und Wismuthjodid-Jodkalium. Platinchlorid fällt in einer Verdünnung von 1 : 250 nicht mehr. Zur speciellen Charakterisirung des Physostigmins dient in erster Linie seine physiologische Wirkung.

Salze des Physostigmins.

Die Darstellung der Salze des Physostigmins ist wegen der leichten Zersetzbarkeit derselben und wegen ihrer geringen Krystallisationsfähigkeit mit wesentlichen Schwierigkeiten verknüpft.

Das Physostigminsulfat wird bereitet durch genaue Neutralisation einer Lösung von Physostigmin in absolutem Alkohol oder in absolutem Aether mit reiner, zuvor mit absolutem Alkohol verdünnter Schwefelsäure und möglichst rasches Verdunsten der erzielten Lösung im Vacuum. Dasselbe bildet eine weisse, krystallinische, leicht zersetzbare, sehr hygroskopische Masse. Auch das Physostigminhydrochlorid zeichnet sich nicht durch Krystallisationsfähigkeit und Beständigkeit aus. Etwas beständiger ist das

bromwasserstoffsaure Physostigmin, welches in luftbeständigen, schwach gefärbten Krystallen oder krystallinischen Fragmenten erhalten werden kann.

Physostigminsalicylat: $C^{15}H^{21}N^3O^2$, $C^7H^6O^3$.

Moleculargewicht: 413.

(In 100 Theilen, $C^{15}H^{21}N^3O^2$: 66,59; $C^7H^6O^3$: 33,41.)

Physostigminum salicylicum, Eserinum salicylicum.

Das Physostigminsalicylat ist das beständigste und am leichtesten im krystallisirten Zustande zu erhaltende Salz dieses Alkaloids. Es pflegt daher dieses Salz gewöhnlich in der Augenheilkunde als Myoticum verwendet zu werden.

Darstellung. Zur Gewinnung des Physostigminsalicylats werden 2 Thle. Physostigmin und 1 Thl. Salicylsäure mit 30 Thln. heissen Alkohols übergossen und die klare Lösung vor Licht geschützt der Krystallisation überlassen, oder die ätherischen Lösungen der Componenten mit einander gemischt, wobei das Salz sich direct krystallinisch ausscheidet.

Eigenschaften. Das Physostigminsalicylat bildet farblose, nadelförmige Krystalle, welche sich bei gewöhnlicher Temperatur in 85 Thln. Wasser und in 12 Thln. Alkohol von 90 bis 91 Proc. lösen. Das getrocknete Salz hält sich, selbst im Lichte, längere Zeit unverändert, wogegen sich seine wässerige oder alkoholische Lösung, selbst im zerstreuten Tageslichte, innerhalb weniger Stunden röthlich färbt. Eisenchlorid färbt die wässerige Lösung des Physostigminsalicylats violett. Gegen Ammoniak und gegen Kalkwasser verhält es sich wie das reine Physostigmin (s. dort).

Prüfung. Die Reinheit des Physostigminsalicylats ergiebt sich durch das Aeussere und durch die Löslichkeit in 12 Thln. Alkohol zu einer klaren, neutralen und farblosen Flüssigkeit. Concentrirte Schwefelsäure löse dasselbe zunächst ohne Färbung, erst allmälig färbe sich die Lösung gelb.

Calabarin findet sich neben Physostigmin, vielleicht nur als Zersetzungsproduct desselben und der übrigen Calabarbasen, in den Calabarbohnen. Zur Darstellung desselben versetzt man die wässerige Lösung des von Physostigmin durch Ausschütteln mit Aether befreiten Calabarbohnenextracts (siehe Physostigmin) zur Entfernung fremdartiger Stoffe mit Bleiessig, dampft das Filtrat ein und extrahirt den Verdampfungsrückstand mit Alkohol. Der nach dem Verdampfen des alkoholischen Auszuges verbleibende Rückstand wird hierauf in Wasser gelöst, die Lösung mit Schwefelsäure angesäuert und daraus das Calabarin durch Phosphowolframsäure gefällt. Der gut ausgewaschene Niederschlag wird alsdann mit Barytwasser zersetzt, das überschüssige Baryumhydroxyd durch Kohlensäureanhydrid gefällt, die Lösung hierauf filtrirt und verdunstet.

Das Calabarin bildet eine amorphe Masse, welche wesentlich beständiger ist als das Physostigmin, zu dem es in naher Beziehung zu stehen scheint. Vom Physostigmin unterscheidet es sich durch seine Unlöslichkeit in Aether, durch die Unlöslichkeit seines Quecksilberjodiddoppelsalzes in Alkohol und durch seine physiologische Wirkung: es ruft bei Kaltblütlern Starrkrampf hervor (Harnack).

Eseridin: $C^{15}H^{23}N^3O^3$, findet sich ebenfalls in den Calabarbohnen. Es bildet farblose, luftbeständige Tetraëder, welche bei 132° C. schmelzen. In Wasser ist es fast unlöslich; es löst sich leicht in Chloroform, etwas weniger

leicht in Alkohol, Aether, Benzol und Petroleumäther. Die wässerige Lösung der Eseridinsalze ist lichtbeständig und verändert sich auch beim Kochen nicht. Gegen Ammoniak, Kalkwasser und Barytwasser verhält sich das Eseridin ähnlich wie das Physostigmin. Das Eseridin wirkt nur wenig pupillenverengend. Seine Giftigkeit ist eine geringere, als die des Physostigmins. Das Eseridin findet in der Thierarzneikunde Anwendung. Beim Erhitzen mit verdünnten Säuren geht Eseridin in Physostigmin über (Boehringer).

Eseramin: $C^{16}H^{25}N^4O^3$, kommt nach A. Ehrenberg in den Calabarbohnen vor. Feine, weisse, bei 239° C. schmelzende Nadeln, deren Lösung bei subcutaner Injection ohne Wirkung ist.

Cytisin: $C^{11}H^{14}N^2O$ (Ulexin, Sophorin, Baptitoxin), ist im reinen Zustande zuerst von Husemann und Marmé dargestellt; die richtige Zusammensetzung dieses Alkaloids und dessen Identität mit Ulexin ermittelte A. Partheil. Mit der Untersuchung dieser Base beschäftigten sich ferner v. d. Moër, Plugge, Cornevin, v. Buchka, Magalhaes u. A. Das Cytisin findet sich besonders (1,5 Proc.) in den reifen Samen von *Cytisus Laburnum* (Goldregen) und von vielen anderen Cytisusarten; in geringer Menge findet es sich auch in den unreifen Schoten, den Blüthen und den Blättern der erstgenannten Pflanze. Frei von Cytisin sind *Cytisus sessilifolius, C. argenteus, C. capitatus.* Dagegen findet sich Cytisin in dem Samen von *Ulex europaeus* (Ulexin), von *Sophora speciosa*, *S. tomentosa*, *S. secundiflora* (Sophorin), von *Anagyris foetida* und von *Euchresta Horsfieldii*, sowie in der Wurzel von *Baptisia tinctoria* und *B. australis* (Baptitoxin). Zur Darstellung desselben werden die zerkleinerten reifen Samen von *Cytisus Laburnum* mit 60 procentigem Alkohol, der mit Essigsäure angesäuert ist, erschöpft, der Alkohol von den Auszügen abdestillirt, der Rückstand durch ein feuchtes Filter filtrirt und alsdann mit Bleiacetatlösung bis zur vollständigen Ausfällung der Extractivstoffe etc. versetzt. Nach abermaliger Filtration ist die Flüssigkeit mit Kalilauge alkalisch zu machen und mit Chloroform auszuschütteln. Nach dem Abdestilliren des Chloroforms verbleibt das Cytisin als eine strahlig-krystallinische Masse, die durch Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol oder aus siedendem Ligroïn zu reinigen ist. Auch durch Destillation, bezw. Sublimation im luftverdünnten Raume lässt sich das Rohcytisin reinigen.

Das Cytisin bildet grosse, farb- und geruchlose, stark alkalisch reagirende, etwas hygroskopische, prismatische (rhombisch-hemiëdrische) Krystalle, die bei 152 bis 153° C. schmelzen. Bei vorsichtigem Erhitzen sublimirt es ohne Zersetzung. Das Cytisin ist eine sehr starke, secundäre Pflanzenbase von stark giftigen Eigenschaften: Krampfgift. Von Wasser, Alkohol, Chloroform und Essigäther wird es leicht gelöst, weniger leicht von käuflichem Aether, Benzol (1 : 30), Amylalkohol und Aceton (1 : 13). Petroleumäther, absoluter Aether und Schwefelkohlenstoff lösen es nicht auf. Die Lösungen des Cytisins und seiner Salze lenken den polarisirten Lichtstrahl stark nach links ab. In seinen, durch Krystallisationsfähigkeit ausgezeichneten Salzen fungirt das Cytisin meist als einsäurige Base, obschon es sich mit 1 und 2 Mol. HCl verbindet. Das Cytisinnitrat: $C^{11}H^{14}N^2O$, $HNO^3 + H^2O$, welches in grossen, farblosen, monoklinen Prismen krystallisirt, ist zu arzneilichen Zwecken empfohlen. Concentrirte Schwefelsäure und Salpetersäure lösen es ohne Färbung auf. Salpetrige Säure führt das Cytisin in das in feinen, bei 174° C. schmelzenden Nadeln krystallisirende Nitrosocytisin: $C^{11}H^{13}N^2(NO)O$, über.

Wird das Cytisin mit der doppelten Menge starker Salpetersäure auf dem Wasserbade erwärmt, so färbt sich die Lösung alsbald rothgelb; beim Eingiessen derselben in Wasser scheidet sich Nitronitrosocytisin: $C^{11}H^{12}N^2O.NO.NO^2$, aus, welches aus heissem Wasser in blassgelben, bei 237° C. schmelzenden Schuppen krystallisirt. Phosphomolybdänsäure, Phosphowolframsäure, Jod-Jodkalium und Quecksilberjodid-Jodkalium fällen das Cytisin noch in sehr starker Verdünnung (1 : 30 000). Brom führt in wässeriger, besser in absolut-alkoholischer Lösung das Cytisin in ein orangegelbes Perbromid: $C^{11}H^{12}Br^2N^2O$, $HBr + 2Br + {}^1/_2H^2O$, über, welches durch Erwärmen mit verdünntem Alkohol in farblose, glänzende, bei 233° C. schmelzende Krystalle von bromwasserstoffsaurem Dibromcytisin: $C^{11}H^{12}Br^2N^2O$, $HBr + {}^1/_2H^2O$, verwandelt wird. Natronlauge scheidet hieraus Dibromcytisin: $C^{11}H^{12}Br^2N^2O$, aus, welches aus concentrirter wässeriger Lösung in weissen, bei 63° C. schmelzenden Warzen krystallisirt.

Jodmethyl führt das Cytisin in jodwasserstoffsaures Methylcytisin: $C^{11}H^{13}(CH^3)N^2O$, HJ, über, woraus durch Natronlauge Methylcytisin: $C^{11}H^{13}(CH^3)N^2O$, abgeschieden wird; farblose, bei 134° C. schmelzende Nadeln. Letzteres addirt von Neuem Jodmethyl zu Methylcytisinmethyljodid, einer Verbindung, die durch Einwirkung von starker Kalilauge das schwer krystallisirende Dimethylcytisin: $C^{11}H^{12}(CH^3)^2N^2O$, liefert. Das hieraus durch Einwirkung von CH^3J darstellbare Dimethylcytisinmethyljodid wird durch Erwärmen mit starker Kalilauge in Trimethylamin, Formaldehyd (?) und eine amorphe Base $C^{10}H^{13}NO^2$ übergeführt.

Bei der Destillation mit Natronkalk liefert das Cytisin Pyrrol und ein nach Pyridin- und Chinolinbasen riechendes Oel.

Eisenchloridlösung färbt das Cytisin und seine Salze blutroth; beim Verdünnen mit Wasser, beim Ansäuern oder auf Zusatz einiger Tropfen Wasserstoffsuperoxydlösung verschwindet diese Rothfärbung wieder. Erwärmt man jedoch die mit H^2O^2 versetzte Mischung gelinde auf dem Wasserbade, so tritt eine intensive Blaufärbung auf (v. d. Moër). Letztere Reaction gelingt nach Gorter am besten, wenn auf etwa 7,7 mg Cytisin, 0,2 ccm Eisenchloridlösung von 5 Proc., 2 bis 5 ccm Wasserstoffsuperoxydlösung von 0,5 Proc. angewendet werden. Unter diesen Bedingungen soll sich noch ${}^1/_{20}$ mg Cytisin nachweisen lassen. Wird das Cytisin oder seine Salze mit käuflichem, Dinitrothiophen enthaltendem Nitrobenzol übergossen, so färbt es sich schön violettroth; diese Färbung bleibt längere Zeit bestehen (Rauwerda).

Anagyrin: $C^{15}H^{22}N^2O$ oder $C^{11}H^{13}NO.NC^4H^9$, findet sich neben Cytisin (Partheil, Spasski) in den Samen von *Anagyris foetida*, einer in den Küstenländern des Mittelmeeres wildwachsenden Papilionacee. Zur Darstellung des Anagyrins erschöpft man die zerkleinerten Anagyrissamen durch Percolation mit essigsäurehaltigem Alkohol von 60 Proc., destillirt den Alkohol von diesen Auszügen ab, filtrirt den mit Wasser verdünnten Rückstand und fällt die Lösung mit Bleiessig. Nach abermaligem Filtriren macht man mit Natronlauge alkalisch und schüttelt wiederholt mit Chloroform aus. Das nach dem Abdestilliren des Chloroforms verbleibende Rohalkaloid wird hierauf in Salzsäure gelöst und die mit Wasser verdünnte Lösung mit Quecksilberchlorid gefällt. Hierdurch wird das Anagyrin als Quecksilberchloriddoppelsalz gefällt, während das Cytisin in Lösung bleibt. Das Anagyrinquecksilberchlorid: $C^{15}H^{22}N^2O$, $HCl + HgCl^2$, ist durch Umkrystallisiren aus heissem, Salzsäure und Quecksilberchlorid enthaltendem Wasser zu reinigen, alsdann durch H^2S zu zerlegen und das eingedampfte Filtrat, nach Zusatz von Natronlauge, mit Chloroform auszuschütteln.

Das Anagyrin bildet eine firnissartige Masse, welche leicht löslich in

Wasser, Alkohol, Chloroform und wasserhaltigem Aether, weniger löslich in wasserfreiem Aether und in Ligroïn, schwer löslich in Benzol ist. Das Anagyrin ist eine tertiäre, stark giftige Base: curareähnliche Wirkung (Lähmungserscheinungen). Gegen Eisenchlorid und gegen Eisenchlorid und Wasserstoffsuperoxyd verhält es sich wie das Cytisin. Durch Quecksilberchlorid wird das Anagyrin in salzsaurer Lösung, abweichend von dem Cytisin, gefällt, nicht dagegen durch Pikrinsäure, welche Cytisin in ziemlich stark verdünnter Lösung als Pikrat abscheidet.

Anagyrinhydrochlorid: $C^{15}H^{22}N^2O$, $HCl + H^2O$, und Anagyrinhydrobromid: $C^{15}H^{22}N^2O$, $HBr + H^2O$, krystallisiren leicht in grossen, rhombischen Tafeln. Das Golddoppelsalz bildet gelbe, bei 209° C. schmelzende Nadeln. Das Anagyrin und seine Salze sind linksdrehend, bei vorsichtiger Oxydation mit Kaliumpermanganat geht das Anagyrin in das bei 195° C. schmelzende, in farblosen Nadeln krystallisirende Anagyrinoxyd: $C^{15}H^{20}N^2O^2$, über (Hardy, Gallois, E. Schmidt, Klostermann, Litterscheid).

Als Angelin: $C^{10}H^{13}NO^3$, ist von Gintl und Peckolt ein Alkaloid bezeichnet worden, welches sich im fast reinen Zustande als harzartige Masse im Splint älterer Exemplare von *Fereira spectabilis*, einem in den Wäldern von Rio de Janeiro sehr verbreiteten Baume, abscheidet. Durch Abwaschen des Rohalkaloids, des sogenannten Angelin-Pedraharzes, mit Wasser, Auflösen des Rückstandes in verdünnter Salzsäure, Eindampfen zur Krystallisation und Umkrystallisiren der ausgeschiedenen Krystalle aus heissem, salzsäurehaltigem Wasser wird das Hydrochlorid der Base in reinem Zustande erhalten. Durch Auflösen dieses Salzes in kochendem Wasser und Erkaltenlassen der erzielten Lösung scheidet sich das freie Angelin in weissen, glänzenden, geschmacklosen Nadeln ab, welche wenig in kaltem Wasser, Alkohol und Aether löslich sind, etwas leichter sich in heissem Wasser, sehr leicht in kaustischen Alkalien lösen. Das Angelin ist eine schwache Base, deren Salze durch Wasser und Alkohol zerlegt werden. Nach Hiller-Bombien ist das Angelin Methyltyrosin (s. S. 1083). Hiermit ist auch identisch das von Ruge aus einem amerikanischen Ratanhiaextract isolirte Ratanhin. Das Gleiche ist auch der Fall mit dem von Hüttenschmid aus der Geoffroyarinde, der Rinde von *Andira inermis* dargestellten Geoffroyin, Surinamin oder Andirin (Hiller-Bombien). Zur Darstellung des Geoffroyins wird die Geoffroyarinde wiederholt mit heissem Wasser extrahirt, die filtrirten Auszüge werden dann mit Bleiessig gefällt, das Filtrat wird hierauf mit H^2S entbleit und schliesslich auf ein kleines Volum eingedampft. Die allmälig ausgeschiedenen Krystalle sind durch Umkrystallisiren aus kochendem Wasser oder aus ammoniakhaltigem Alkohol zu reinigen. Das Methyltyrosin löst sich in 700 Thln. kalten und in 200 Thln. kochenden Wassers. An Alkohol von 97 Proc. erfordert es 3186, an absolutem Alkohol 15 000 Thle. zur Lösung. Es schmilzt bei 233° C. In seinen Reactionen stimmt es im Wesentlichen mit dem Tyrosin (s. S. 1082) überein.

Vicin: $C^{28}H^{51}N^{11}O^{21}$ (?), ist neben Convicin: $C^{10}H^{15}N^3O^7 + H^2O$, Cholin und Betaïn in dem Samen der Wicke, *Vicium sativum*, und in den Saubohnen, *Vicia faba*, enthalten (Ritthausen). Dem Convicin der Saubohne soll die Formel $C^{10}H^{15}N^3O^8$ zukommen. Geringe Mengen von Vicin sollen sich nach v. Lippmann auch in den Zuckerrüben finden. Zur Darstellung des Vicins lässt man gepulverte Wickensamen bei gewöhnlicher Temperatur 12 Stunden lang mit schwefelsäurehaltigem Wasser stehen,

presst alsdann die Masse aus und versetzt den geklärten Auszug mit Kalkmilch bis zur alkalischen Reaction. Nach abermaliger Filtration dampft man hierauf die Flüssigkeit auf ein kleines Volum ein, kocht den Verdampfungsrückstand mit Alkohol von 85 Proc. aus und sammelt das beim Erkalten auskrystallisirende Vicin. Das Convicin verbleibt in der Mutterlauge; es scheidet sich erst aus, nachdem dieselbe zum Syrup eingedampft ist.

Das Vicin krystallisirt aus heissem Wasser oder Alkohol in weissen, büschelförmig gruppirten Nadeln, die wenig löslich in kaltem Wasser und Alkohol, fast unlöslich in absolutem Alkohol sind. Es schmilzt gegen 180° C. unter Zersetzung; in verdünnten Säuren und verdünnten Aetzalkalien ist es leicht löslich. Kocht man das Vicin mit Säuren oder mit verdünnter Kalilauge, so geht es in Divicin: $C^{31}H^{50}N^{30}O^{16}$ (?), über; versetzt man hierauf die saure oder sauer gemachte Lösung mit einigen Tropfen Eisenchlorid und übersättigt dann mit Ammoniak, so färbt sich die Flüssigkeit tiefblau.

Das Convicin krystallisirt aus heissem Wasser oder Alkohol in rhombischen, glänzenden Blättchen. Es löst sich kaum in kalter verdünnter Schwefelsäure und wird von kochender, verdünnter Kalilauge nicht verändert. Wird das Convicin mit verdünnter Schwefelsäure (1 : 2) zwei Minuten lang gekocht, so wird Alloxantin (s. S. 795) abgespalten. Wird das Convicin mit Salpetersäure vom specif. Gewicht 1,4 verdampft, so verbleibt ein Rückstand, der sich in wenig Ammoniak und Wasser mit purpurrother Farbe löst.

Vicin und Convicin sollen nach Ritthausen glycosidischer Natur sein.

Lupinin: $C^{21}H^{40}N^{2}O^{2}$, ist in dem Samen (0,5 Proc.) und in geringer Menge auch in dem Kraute von *Lupinus luteus* neben anderen, dem Anscheine nach flüssigen Basen enthalten. Das Gleiche ist bei dem Samen der schwarzen Lupine der Fall. Zur Darstellung der Lupinenalkaloide werden die zerkleinerten Samen mit salzsäurehaltigem Alkohol extrahirt, die Auszüge alsdann durch Destillation von Alkohol befreit, der Rückstand mit Aetzkali stark alkalisch gemacht und wiederholt mit Petroleumäther ausgezogen. Zur Entfernung von Fett und Farbstoff schüttelt man hierauf die Petroleumätherauszüge mit Salzsäure, macht die salzsaure Lösung sodann mit Aetzkali alkalisch und schüttelt sie mit Aether aus. Lässt man hierauf die nach dem Abdestilliren des Aethers zurückbleibende ölige Masse im Exsiccator stehen, so krystallisirt das Lupinin allmälig aus. Die ausgeschiedenen Krystalle können dann durch Abpressen zwischen Thonplatten und Umkrystallisiren aus Aether leicht weiter gereinigt werden. Unterwirft man die Rohalkaloide im Wasserstoffstrome der directen Destillation, so geht zunächst bei 255 bis 257° C. das Lupinin über, während die übrigen Basen erst bei höherer Temperatur überdestilliren. Das beim Erkalten krystallinisch erstarrende Lupinin ist durch Umkrystallisation aus wasserfreiem Aether zu reinigen.

Das Lupinin bildet farblose, fruchtartig riechende, bitter schmeckende, wenig giftig wirkende, bei 67 bis 68° C. schmelzende, rhombische Krystalle, welche in heissem Wasser weniger löslich sind als in kaltem. In Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol ist es leicht löslich. Die Lösungen des Lupinins und der Lupininsalze drehen den polarisirten Lichtstrahl nach links. Es siedet bei 255 bis 257° C. Das Lupinin ist eine zweisäurige, und zwar tertiäre Base, deren Salze gut krystallisiren. Das Lupinin addirt 2 Mol. Jodalkyl; es enthält zwei OH-Gruppen. Durch Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 190° C. wird das Lupinin in das in quadratischen

Tafeln krystallisirende Anhydrolupinin: $C^{21}H^{38}N^2O$, verwandelt. Durch Einwirkung wasserentziehender Agentien geht letzteres in das flüssige Dianhydrolupinin: $C^{21}H^{36}N^2$, über (Baumert, E. Schmidt, Berend, Gerhard).

Lupinidin: $C^8H^{15}O$, findet sich neben Lupinin in den Samen der gelben und schwarzen Lupinen. Es wird vom Lupinin getrennt, indem man das nicht destillirte Alkaloidgemisch mit Schwefelsäure ansäuert und dann, nöthigenfalls nach nochmaligem Verdunsten, mit absolutem Alkohol verreibt. Er scheidet sich dann Lupinidinsulfat: $C^8H^{15}N$, H^2SO^4, als krystallinisches Pulver aus. Durch Zerlegen mit Kalihydrat und Ausschütteln mit Aether lässt sich aus diesem Sulfat die freie Base gewinnen. Die Trennung des Lupinidins und Lupinins kann in schwach salzsaurer Lösung auch durch Quecksilberchlorid, welches das Lupinidin als schwer lösliches Doppelsalz: $(C^8H^{15}N)^2\,2\,HCl + HgCl^2$, abscheidet, bewirkt werden. Das Lupinidin bildet ein dickflüssiges, öliges, intensiv bitter schmeckendes, fruchtartig riechendes Liquidum, welches sich an der Luft leicht verändert. Im Wasserstoffstrome siedet es innerhalb weiter Grenzen (250 bis 320° C.). Mit Wasser verbindet es sich zu einem krystallisirbaren, in Wasser fast unlöslichen Hydrat: $C^8H^{15}N + H^2O$. Letzteres liefert mit Säuren dieselben Salze wie das Lupinidin. Das Lupinidin und seine Salze sind linksdrehend (Baumert, E. Schmidt, Berend, Gerhard).

Rechts-Lupanin: $C^{15}H^{24}N^2O$, kommt als ausschliessliches Alkaloid im Samen der blauen Lupine, *Lupinus angustifolius* (0,2 bis 0,35 Proc.) und neben sehr kleinen Mengen einer anderen Base in den Samen der perennirenden Lupine, *Lupinus perennis* (1,2 Proc.) vor. Die Samen der weissen Lupine, *Lupinus albus*, enthalten ein Gemisch von Rechts-Lupanin und inactivem Lupanin. Das Rechts-Lupanin wird aus den Samen der blauen oder der perennirenden Lupine ähnlich wie das Lupinin (s. oben) dargestellt. Das + Lupanin bildet meist einen farblosen, alkalisch reagirenden, bitter schmeckenden, schwach coniinartig riechenden, nur schwierig krystallisirenden Syrup, im reinen Zustande jedoch farblose, bei 44° C. schmelzende Nadeln, die mit Wasser eine klare Lösung liefern. Auch in Alkohol, Aether und Chloroform ist das + Lupanin leicht löslich, weniger löslich dagegen in Petroleumäther. Diese Lösungen sind rechtsdrehend. Liefert mit Salzsäure weisse Nebel. Das + Lupanin ist eine tertiäre Base. Das jodwasserstoffsaure + Lupanin: $C^{15}H^{24}N^2O$, $HJ + 2\,H^2O$, ist leicht krystallisirbar; in kaltem Wasser und Alkohol ist es ziemlich schwer löslich. Das Gleiche gilt von dem rhodanwasserstoffsauren + Lupanin: $C^{15}H^{24}N^2O$, $HCNS + H^2O$. Beide Salze können daher zur Reinigung des + Lupanins dienen. Das salzsaure + Lupanin: $C^{15}H^{24}N^2O$, $HCl + 2\,H^2O$, und das bromwasserstoffsaure + Lupanin: $C^{15}H^{24}N^2O$, $HBr + 2\,H^2O$, sind ebenfalls leicht krystallisirbar; sie sind leichter löslich als das Hydrojodid.

Das + Lupanin ist eine tertiäre Base, welche 1 Mol. Jodalkyl addirt. Durch Erhitzen mit starker Salzsäure und mit Kalilauge wird es nicht verändert. Bei der Destillation mit Natronkalk wird Ammoniak, Pyrrol und anscheinend eine Pyridinbase gebildet. $KMnO^4$ führt das Lupanin in saurer Lösung in eine neutral reagirende, farblose, bei 147° C. schmelzende Krystalle bildende Verbindung $C^{15}H^{20}N^2O^3$ über. In alkoholischer oder in Eisessiglösung wird das + Lupanin durch Brom in zwei neue, je eine OH-Gruppe enthaltende Basen: $C^8H^{15}NO$ und $C^7H^{11}NO$, gespalten (E. Schmidt, Davis, Soldaini, Callsen u. A.).

Lupanidin: $C^{15}H^{24}N^2O$ (inactives Lupanin), findet sich neben + Lupanin in dem Samen der weissen Lupine. Bei der Ueberführung der

Rohalkaloide in das salzsaure Salz scheidet sich zunächst salzsaures + Lupanin aus, während das zerfliessliche salzsaure Lupanidin in den Mutterlaugen verbleibt. Das aus letzteren, nach Uebersättigung mit Kalilauge, durch Aether extrahirte Alkaloid krystallisirt aus Petroleumäther in farblosen, geruchlosen, bei 99° C. schmelzenden, monoklinen Krystallen, die sich leicht in Wasser, Alkohol, Aether und Chloroform, wenig in kaltem Petroleumäther lösen. Die wässerige Lösung des Lupanidins ist optisch inactiv. Beim Erwärmen trübt sich dieselbe. Die Salze des Lupanidins sind krystallisirbar; dieselben ähneln, bis auf das fehlende Drehungsvermögen, denen des + Lupanins. Das Rhodanid: $C^{15}H^{24}N^2O$, $CNSH + H^2O$, zerfällt bei der Krystallisation in Rechts- und Links-Lupaninrhodanid. Die aus letzteren Salzen abgeschiedenen Basen, das + Lupanin und das — Lupanin, bilden farblose, bei 44° C. schmelzende Nadeln. Das Links-Lupanin gleicht als solches und in seinen Salzen, bis auf das entgegengesetzte Drehungsvermögen, dem Rechts-Lupanin (E. Schmidt, Davis, Soldaini).

Damascenin: $C^9H^{11}NO^3$, findet sich in den Samen von *Nigella Damascena* und in dem daraus dargestellten ätherischen Oele. Zur Gewinnung des Damascenins extrahirt man die unzerkleinerten Samen, welche die Base nur in der Schale enthalten, wiederholt mit salzsäurehaltigem Wasser, übersättigt diese Auszüge mit Natriumbicarbonat und schüttelt dann mit Petroleumäther aus. Den intensiv blau fluorescirenden Petroleumätherauszügen wird hierauf das Damascenin durch Schütteln mit verdünnter Salzsäure entzogen und diese Lösung schliesslich bei 40° C. zur Krystallisation gebracht. Aus dem durch Umkrystallisiren und Entfärben mit Thierkohle gereinigten Hydrochlorid kann das freie Damascenin durch $NaHCO^3$ und Ausschütteln mit Aether abgeschieden werden.

Das Damascenin bildet farblose, prismatische Krystalle von eigenthümlichem narcotischem Geruche, welche bei 26° C. schmelzen. In Wasser ist das Damascenin nicht löslich, leicht löslich aber in Alkohol, Aether, Petroleumäther und Chloroform. Diese Lösungen zeigen blaue Fluorescenz. Das Damascenin enthält eine $O.CH^3$-Gruppe. Die Salze desselben sind durch Krystallisationsfähigkeit ausgezeichnet. Beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge, auch schon durch Einwirkung von Natriumcarbonat, geht das Damascenin in eine damit isomere Base über, deren Salze ebenfalls leicht krystallisiren. Letztere Base wird aus den Lösungen ihrer Salze durch Sodalösung nicht gefällt (A. Schneider, H. Pommerehne).

Rutaceenbasen.

Harmalin: $C^{13}H^{14}N^2O$, Harmin: $C^{13}H^{12}N^2O$, Pilocarpin: $C^{11}H^{16}N^2O^2$, Pilocarpidin: $C^{10}H^{14}N^2O^2$, Jaborin.

Harmalin: $C^{13}H^{14}N^2O$, findet sich gemeinsam mit dem Harmin: $C^{13}H^{12}N^2O$, in der Samenschale von *Peganum Harmala*, einer südrussischen Steppenpflanze. Der Gesammtalkaloidgehalt der Samen beträgt etwa 4 Proc., wovon das Harmalin beinahe zwei Drittel ausmacht (Fritzsche). Zur Darstellung dieser Basen extrahirt man die zerkleinerten Samen mit salzsäurehaltigem Wasser, stumpft in dem Auszuge die freie Säure durch Soda ab und versetzt ihn mit einer reichlichen Menge von Chlornatriumlösung, wodurch Harmalin und Harmin als salzsaure Salze gefällt werden. Der Niederschlag wird mit Kochsalzlösung ausgewaschen, in kaltem Wasser gelöst, die Lösung mit Thierkohle entfärbt und bei 50 bis 60° C. unter Umrühren mit so viel Ammoniak versetzt, bis sich ein Niederschlag zu bilden beginnt.

Letzterer, im Wesentlichen aus Harmin bestehend, vermehrt sich bei fortgesetztem Rühren. Findet eine Vermehrung nicht mehr statt, so wird er abfiltrirt und das Filtrat mit Ammoniak zur Gewinnung des Harmalins vollständig ausgefällt. Nach abermaligem Lösen des Rohharmalins in verdünnter Essigsäure, Wiederabscheiden desselben durch Kochsalz und Zerlegen des Chlorhydrats durch Kalilauge wird dasselbe aus siedendem Methylalkohol oder aus siedendem Alkohol bei Luftabschluss umkrystallisirt. Das Harmin wird durch Lösen in verdünnter Säure, abermalige partielle Fällung mit Ammoniak und schliessliche Umkrystallisation aus Alkohol gereinigt (Fritzsche).

Das Harmalin bildet farblose, schwach bitter schmeckende, den Speichel gelb färbende, rhombische Krystalle, welche schwer in kaltem Wasser, Alkohol und Aether, leicht in siedendem Alkohol löslich sind. Es schmilzt unter Zersetzung bei 238° C. Das Harmalin neutralisirt die Säuren unter Bildung gelb gefärbter, krystallisirbarer Salze, die sich leichter in reinem als in säure- oder salzhaltigem Wasser lösen. Wird salpetersaures Harmalin in alkoholischer Lösung mit Salzsäure gekocht, so krystallisirt salzsaures Harmin beim Erkalten aus. Harmalin und Harmin sind secundäre, optisch inactive Basen (O. Fischer).

Wird das Harmalin in heisser, alkoholischer Lösung mit Natrium behandelt, so geht es in Tetrahydroharmin: $C^{13}H^{16}N^2O$, über. Letzteres ist eine secundäre Base, die in spiessigen, bei 199° C. schmelzenden Nadeln krystallisirt. Die gleiche Verbindung entsteht durch Reduction des Harmalins mit Zinkstaub und Salzsäure. Durch Erhitzen von Harmalin mit rauchender Salzsäure auf 150° C. wird unter Abspaltung von Chlormethyl Harmalol: $C^{12}H^{12}N^2O$, gebildet, dessen Hydrochlorid: $C^{12}H^{12}N^2O$, $HCl + 2H^2O$, sich zunächst in gelben Nadeln ausscheidet. Das Harmalol selbst bildet rothe Nadeln, die mit 3 Mol. H^2O aus heissem Wasser krystallisiren (O. Fischer).

Durch Oxydation mit Chromsäure in Eisessiglösung geht das Harmalin und auch das Harmin in Harmalinsäure: $C^{10}H^8N^2O^4$ oder $C^8H^6N^2(CO.OH)^2$, über. Letztere bildet seidenglänzende, bei 345° C. schmelzende Nadeln, die schwer in siedendem Wasser, fast gar nicht in Alkohol löslich sind. Beim Schmelzen geht die Harmalinsäure in Apoharmin: $C^8H^8N^2$, über, welches aus Aether in farblosen, bei 183° C. schmelzenden Krystallen, die leicht in Wasser und in Alkohol löslich sind, resultirt. Durch Jodwasserstoffsäure und amorphen Phosphor wird das Apoharmin zu Dihydroapoharmin: $C^8H^{10}N^2$, reducirt; farblose, bei 48° C. schmelzende Tafeln (O. Fischer).

Das Harmin entsteht bei vorsichtiger Oxydation des Harmalins mit verdünnter Salpetersäure oder mit Kaliumpermanganat. Es krystallisirt in farblosen, glänzenden, monoklinen Prismen, welche wenig in Wasser, kaltem Alkohol und Aether, leichter in kochendem Alkohol löslich sind. Die Salze des Harmins, welche meist krystallisirbar sind, sind farblos oder schwach gelb gefärbt. Das Harmin schmilzt bei 256 bis 257° C. unter Schwärzung.

Durch Reduction mit Natrium in heisser, alkoholischer Lösung geht das Harmin in Tetrahydroharmin: $C^{13}H^{16}N^2O$ (s. oben), über. Rauchende Salzsäure spaltet bei 140° C. Chlormethyl aus dem Harmin ab und liefert Harmol: $C^{12}H^{10}N^2O$. Letzteres bildet kleine, bei 321° C. schmelzende Nadeln, deren Lösungen violett fluoresciren. Wird das Harmol mit Kalihydrat geschmolzen, so entsteht Harmolsäure: $C^{12}H^{10}N^2O^5$, die in kleinen, bei 246° C. schmelzenden Nadeln krystallisirt. Bei der trockenen Destillation geht sie in einen phenolartigen, in kleinen Nadeln sublimirenden Körper: $C^{11}H^{10}N^2O$, über.

Pilocarpin: $C^{11}H^{16}N^2O^2$.

Moleculargewicht: 208.

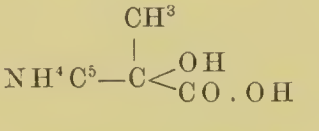
(In 100 Theilen, C: 63,46; H: 7,69; N: 13,46; O: 15,39.)

Pilocarpinum.

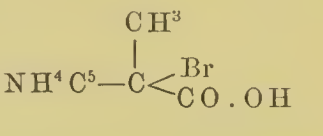
Geschichtliches. Das Pilocarpin ist im Jahre 1875 von Gerrard und Hardy als der wirksame Bestandtheil der Jaborandiblätter entdeckt und später besonders von Kingzett, Poehl, Harnack und Meyer, von Calmels und Hardy, Petit und Polonowski, Merck, Jowett, Pinner u. A. näher untersucht worden. Die von Calmels und Hardy angegebene Synthese (s. unten) des Pilocarpins hat sich als irrthümlich erwiesen.

Vorkommen. Das Pilocarpin findet sich neben Pilocarpidin und, wie es scheint, neben einem dritten, leicht aus dem ersteren entstehenden Alkaloid, dem Jaborin, sowohl in den echten Jaborandiblättern, den Blättern von *Pilocarpus pennatifolius*, einer in Brasilien heimischen Rutacee, als auch in den unechten Jaborandiblättern, den Blättern von *Piper reticulatum* und von anderen Piperarten. Auch andere Pilocarpusarten scheinen Pilocarpin in wechselnden Quantitäten zu enthalten. Die grösste Ausbeute an Pilocarpin (etwas über 1 Proc.) scheinen die behaarten Jaborandiblätter zu liefern.

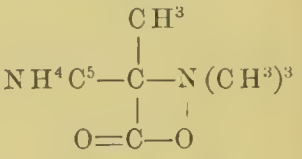
Nach Calmels und Hardy sollte Pilocarpin synthetisch erhalten werden, wenn man β-Pyridinmilchsäure durch PBr^3 in β-Pyridinbrompropionsäure überführt und letztere mit Trimethylamin auf 150° C. erhitzt:



β-Pyridinmilchsäure



β-Pyridinbrompropionsäure



Pilocarpin (?)

Wenn der Reactionsverlauf sich wirklich in obigem Sinne vollzieht, so kann die resultirende Base, nach den über das Pilocarpin vorliegenden Angaben, kaum mit letzterem identisch sein.

Darstellung. Zur Gewinnung des Pilocarpins erschöpft man nach Gerrard die zerkleinerten Jaborandiblätter mit Alkohol von 84 Proc., welchem 1 Proc. starken Ammoniaks zugesetzt ist, neutralisirt die Auszüge mit Weinsäure, destillirt den Alkohol ab und nimmt den Destillationsrückstand mit ammoniakalischem Weingeist auf. Die filtrirte Lösung wird hierauf abermals von Alkohol befreit und dem wässerigen Rückstande das Pilocarpin durch Ausschütteln mit Chloroform entzogen. Die nach dem Verdunsten des Chloroforms zurückbleibende freie Base wird alsdann durch genaue Neutralisation mit Salpetersäure in das Nitrat verwandelt und letzteres durch wiederholte Umkrystallisation aus siedendem, absolutem Alkohol gereinigt.

Zur Extraction des Pilocarpins aus den zerkleinerten Jaborandiblättern kann nach Petit auch Alkohol von 80 Proc. verwendet werden, der mit 1 Proc. Salzsäure versetzt ist, jedoch ist das Eindampfen der erzielten Auszüge bei möglichst niedriger Temperatur vorzunehmen, da anderenfalls ein Theil des Pilocarpins in Jaborin und andere Producte zersetzt wird. Aus dem durch wiederholte Umkrystallisation aus siedendem, absolutem Alkohol gereinigten Pilocarpinnitrat ist endlich die freie Base nach Uebersättigung mit Ammoniak durch Ausschütteln mit Chloroform abzuscheiden.

Eigenschaften. Das Pilocarpin ist bei gewöhnlicher Temperatur eine halbflüssige, klebrige, nicht flüchtige, alkalisch reagirende Masse, welche wenig löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und Chloroform,

unlöslich in Benzol ist. Die Lösungen des Pilocarpins, ebenso die seiner Salze drehen den polarisirten Lichtstrahl nach rechts. Das Alkaloid neutralisirt die Säuren und liefert damit meist krystallisirbare Salze. Concentrirte Schwefelsäure löst das Pilocarpin ohne Färbung auf; fügt man dieser Lösung eine geringe Menge Kaliumdichromat zu, so tritt zunächst eine bräunlichgrüne, alsbald in ein ziemlich beständiges Grün übergehende Färbung auf. Wird das reine Pilocarpin mit überschüssigem Aetzkali der trockenen Destillation ausgesetzt, so tritt als Destillationsproduct Trimethylamin (?) auf. Durch trockene Destillation mit Barythydrat wird (nach Hardy und Calmels) aus Pilocarpin und auch aus Pilocarpidin Jabonin: $C^9H^{14}N^2$, ein unangenehm riechendes, bei 235 bis 240° C. siedendes Oel, gebildet. Wird Pilocarpin auf 150° C. erhitzt, so entstehen nach Hardy und Calmels amorphe Jaborinsäure: $C^{19}H^{25}N^3O^5$ (?), Jaborin: $C^{22}H^{32}N^4O^4$ (?), und Pilocarpidin: $C^{10}H^{14}N^2O^2$. Seiner chemischen Natur nach ist das Pilocarpin eine tertiäre Base. Das Pilocarpin löst sich in Kalilauge, Natronlauge und Barytwasser auf unter Bildung firnissartiger Salze der Pilocarpinsäure: $C^{11}H^{18}N^2O^3$, aus denen Mineralsäuren jedoch sofort wieder das Anhydrid, das Pilocarpin: $C^{11}H^{16}N^2O^3$, abscheiden. Das freie Pilocarpin und zum Theil auch seine Salze zeichnen sich durch leichte Zersetzbarkeit und leichte Umwandlung in Jaborin aus. Schon das Eindampfen in saurer Lösung genügt, um kleine Mengen von Jaborin und Pilocarpidin aus dem Pilocarpin zu erzeugen. Beträchtlichere Mengen werden davon gebildet, wenn das Pilocarpin für sich oder mit Salzsäure im zugeschmolzenen Rohre erhitzt wird. Neben Jaborin und Pilocarpidin treten bei diesen Zersetzungen meist auch Pyridinbasen und harzartige Producte auf.

Durch zwölfstündiges lebhaftes Kochen mit Wasser soll nach Calmels und Hardy das Pilocarpin in Trimethylamin: $N(CH^3)^3$, und gummiartige β-Pyridinmilchsäure: $C^8N^9NO^3$, zerfallen (?):

$$C^{11}H^{16}N^2O^2 + H^2O = N(CH^3)^3 + C^8H^9NO^3.$$

Kaliumpermanganat soll das Pilocarpin in Ammoniak, Trimethylamin und syrupartige Pyridintartronsäure: $C^5H^4N.C(OH)(CO.OH)^2$, überführen, eine Säure, welche sich bei weiterer Oxydation in β-Pyridincarbonsäure: $C^5H^4N—CO.OH$, verwandeln soll (?).

Pinner und Kohlhammer erhielten bei der Oxydation des Pilocarpins mit $KMnO^4$ in saurer und in alkalischer Lösung, sowie mit H^2O^2 nur NH^3, $NH^2.CH^3$, CO^2 und die zweibasische Piluvinsäure: $C^8H^{14}O^6$, die leicht in das Anhydrid: $C^8H^{12}O^5$, übergeht. Bei der Oxydation mit Chromsäure wurde gummiartige Pilocarpinsäure: $C^{11}H^{16}N^2O^5$, erhalten.

Brom führt das in Essigsäure von 80 Proc. gelöste Pilocarpin in gelbrothe Nadeln von Dibrompilocarpinperbromid: $C^{11}H^{14}Br^2N^2O^2$, HBr^3, über. Ammoniak verwandelt dieses Perbromid in Dibrompilocarpin: $C^{11}H^{14}Br^2N^2O^2$, farblose, glänzende, bei 79° C. schmelzende Prismen, die schwer löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether sind. Wird Pilocarpin mit Brom und Wasser auf 100° C. erhitzt, so resultirt die in farblosen, bei 194° C. schmelzenden Prismen krystallisirende Bromcarpinsäure: $C^{10}H^{15}BrN^2O^4$, welche schwer löslich in Wasser und in Aether, leicht löslich in Alkohol ist (Pinner, Kohlhammer).

Anwendung. Das Pilocarpin findet besonders in Gestalt seines salzsauren und salpetersauren Salzes wegen seiner schweiss- und speicheltreibenden Wirkung arzneiliche Anwendung.

Der Nachweis des Pilocarpins in toxikologischen Fällen ist ein schwieriger, da dasselbe, abgesehen von dem Verhalten gegen Schwefel-

säure und Kaliumdichromat, keine besonders charakteristischen Reactionen liefert. Aus saurer Lösung wird dasselbe von Chloroform etc. nicht aufgenommen, wohl aber leicht aus alkalischer. Von den allgemeinen Alkaloidreagentien zeichnen sich besonders Phosphomolybdänsäure, Phosphowolframsäure, Wismuthjodid-Jodkalium und Jod-Jodkalium durch Empfindlichkeit gegen Lösungen des salzsauren Pilocarpins aus.

Um den Pilocarpingehalt der Jaborandiblätter annähernd quantitativ zu bestimmen, extrahire man 100 g einer gepulverten Durchschnittsprobe in der oben angegebenen Weise und bringe das Pilocarpin als solches oder besser in Gestalt seines Nitrats zur Wägung. Auch das Verfahren, welches zur Bestimmung der Alkaloide in dem *Semen Strychni* dient (siehe S. 1395), kann zur Pilocarpinbestimmung Verwendung finden.

Salze des Pilocarpins. Die Salze des Pilocarpins, darstellbar durch genaue Neutralisation der freien Base mit den betreffenden Säuren und Umkrystallisation der gebildeten Verbindungen aus absolutem Alkohol oder aus Aether-Alkohol, sind meist in Wasser und auch in Alkohol leicht löslich, unlöslich dagegen in Aether, Chloroform und Benzol. Ammoniak fällt die Lösung der Pilocarpinsalze nicht; ätzende Alkalien scheiden nur aus concentrirter, wässeriger Lösung der Pilocarpinsalze vorübergehend die freie Base ab, da sich dieselbe in einem Ueberschusse des Fällungsmittels wieder auflöst.

Pilocarpinhydrochlorid: $C^{11}H^{16}N^2O^2$, HCl.

Moleculargewicht: 244,5.

(In 100 Theilen, $C^{11}H^{16}N^2O^2$: 85,07; HCl: 14,93.)

Pilocarpinum hydrochloricum, salzsaures Pilocarpin.

Das Pilocarpinhydrochlorid bildet weisse, schwach sauer reagirende, bitter schmeckende, nadelförmige oder blätterige Krystalle, die an der Luft Feuchtigkeit anziehen. Sie sind leicht löslich in Wasser und Weingeist, schwer löslich in Aether und Chloroform. Absoluter Alkohol löst das Pilocarpinhydrochlorid im Verhältnisse von 1 : 10. Das Pilocarpinhydrochlorid schmilzt gegen 200° C. Rauchende Salpetersäure löst das Salz mit grünlicher Farbe. Mit Platin- und Goldchlorid verbindet sich das Pilocarpinhydrochlorid zu krystallisirbaren Doppelsalzen. Das Platindoppelsalz: $(C^{11}H^{16}N^2O^2, HCl)^2 + PtCl^4$, scheidet sich beim raschen Abkühlen seiner Lösung in kochendem Wasser in irisirenden, gelben Täfelchen, bei langsamem Abkühlen in halbkugeligen, warzenartigen Formen ab. Das Golddoppelsalz: $C^{11}H^{16}N^2O^2$, $HCl + AuCl^3$, ist ein gelber, krystallinischer Niederschlag; durch Kochen mit Alkohol geht dasselbe in die gut krystallisirende Verbindung $C^{11}H^{16}N^2O^2 + AuCl^3$ über.

Wird das Pilocarpinhydrochlorid mit Calomel und wenig Wasser verrieben, so tritt Schwärzung der Mischung, in Folge Ausscheidung von Quecksilber, ein (W. Lenz).

Prüfung. Die Reinheit des Pilocarpinhydrochlorids ergiebt sich durch das Aeussere, den Schmelzpunkt, die klare Löslichkeit in Wasser und in Alkohol, sowie durch die vollständige Flüchtigkeit. In concentrirter Schwefelsäure löse es sich ohne Färbung auf. Durch Ammoniak werde die wässerige Lösung des Pilocarpinhydrochlorids (1 : 20) nicht getrübt.

Pilocarpinnitrat: $C^{11}H^{16}N^2O^2$, HNO^3.

Pilocarpinum nitricum.

Das Pilocarpinnitrat bildet farblose, glänzende, luftbeständige Krystalle, welche in etwa 8 Thln. kalten Wassers und in 7 Thln. siedenden absoluten Alkohols löslich sind. Kalter absoluter Alkohol löst es nur sehr wenig; Alkohol von 95 Proc. löst es bei 18° C. im Verhältnisse von 1 : 146 auf. Pilocarpinnitrat schmilzt bei 177° C.

Von den übrigen Salzen des Pilocarpins zeichnen sich nur das bromwasserstoffsaure (Schmelzp. 178° C.) und das phosphorsaure durch Luftbeständigkeit aus, wogegen das essigsaure und das schwefelsaure Salz, ebenso wie das Hydrochlorid, hygroskopisch sind.

Isopilocarpin: $C^{11}H^{16}N^2O^2$, entsteht durch moleculare Umlagerung des Pilocarpins bei Einwirkung von Natronlauge oder Natriumäthylat, glatter bei halbstündigem Erhitzen von salzsaurem Pilocarpin auf 200° C. Das Isopilocarpin ist dem Pilocarpin sehr ähnlich; es unterscheidet sich hauptsächlich nur im Drehungsvermögen und im Schmelzpunkte der Salze. Das Isopilocarpin lässt sich ohne Zersetzung im Vacuum destilliren. Dasselbe bildet zerfliessliche, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Prismen, deren Lösung den polarisirten Lichtstrahl schwächer nach rechts ablenkt als die des Pilocarpins. Das Isopilocarpin verbindet sich mit Säuren und Basen zu Salzen. Das Hydrochlorid: $C^{11}H^{16}N^2O^2$, $HCl + {}^1/_2H^2O$, schmilzt wasserfrei bei 160° C.; das Nitrat: $C^{11}H^{16}N^2O^2$, HNO^3, bildet lange, bei 159° C. schmelzende Prismen (Petit, Polonowski, welche das Isopilocarpin irrthümlicher Weise als Pilocarpidin bezeichnen, Jowett). Bei der Oxydation mit $KMnO^4$ liefert Isopilocarpin NH^3, $NH^2.CH^3$, CO^2 und eine ölige Lactonsäure: $C^7H^{10}O^4$, beim Schmelzen mit Kalihydrat $NH^2.CH^3$, CO^2 und Isobuttersäure (Jowett).

Das Jaborin: $C^{22}H^{32}N^4O^4$ (?), welches leicht als Zersetzungsproduct des Pilocarpins gebildet wird, kommt mit Wahrscheinlichkeit neben Pilocarpin und Pilocarpidin in den echten und den unechten Jaborandiblättern bereits fertig gebildet vor; dasselbe bleibt bei der Darstellung des Pilocarpins und des Pilocarpidins in den letzten Mutterlaugen. Zu seiner Gewinnung verdünnt man die Mutterlaugen mit salzsäurehaltigem Wasser, filtrirt und fügt so viel Quecksilberchloridlösung zu, bis die anfänglich milchige Trübung in einen Niederschlag überzugehen anfängt. Die nach tüchtigem Schütteln und darauf folgendem Filtriren erhaltene hellgelbe Flüssigkeit wird hierauf nach dem Entfernen des Quecksilbers durch Schwefelwasserstoff eingedampft, mit Natronlauge versetzt und mit Aether ausgeschüttelt. Bei dem Verdunsten des Aethers verbleibt das Jaborin als eine farblose, durchsichtige, amorphe Masse. Das Jaborin ist eine sehr starke Base, die sich vom Pilocarpin namentlich durch die Schwerlöslichkeit in Wasser und leichtere Löslichkeit in Aether unterscheidet. Seine Salze sind in Wasser und Alkohol leicht löslich; dieselben sind nicht krystallisirbar. Ueber seine Entstehung aus dem Pilocarpin siehe dort. Das Jaborin übt auf den Thierkörper eine Wirkung aus, welche vollkommen identisch mit der des Atropins ist (Harnack, Meyer).

Pilocarpidin: $C^{10}H^{14}N^2O^2$, findet sich neben Jaborin in den Mutterlaugen der Pilocarpindarstellung (Merck, Harnack). Ueber seine Bildung aus Pilocarpin s. oben. Die Trennung des Pilocarpidins vom Pilocarpin geschieht durch fractionirte Krystallisation der Nitrate, von denen das des

Pilocarpins zuerst auskrystallisirt, während das des Pilocarpidins zunächst in der Mutterlauge verbleibt, aus der es sich allmälig dann in grossen Krystallen ausscheidet. Das Jaborin (s. oben) verbleibt in den letzten Mutterlaugen. Das freie Pilocarpidin bildet eine farblose, syrupöse, stark alkalisch reagirende Masse, welche Neigung zur Krystallisation zeigt, jedoch sehr hygroskopisch ist. Es ist leicht löslich in Wasser, Alkohol, Chloroform und Essigäther, schwer löslich in Aether und Benzol, unlöslich in Ligroïn. Rechtsdrehend. Das Nitrat bildet zolllange Krystalle; Schmelzpunkt 136° C. Das Pilocarpidin wirkt ähnlich wie Pilocarpin, jedoch schwächer. Durch wiederholtes Eindampfen mit Säuren geht es in syrupartiges Jaboridin: $C^{10}H^{12}N^2O^3$, über. Letzteres wirkt atropinartig. Ob das Jaboridin ebenfalls in den Jaborandiblättern vorkommt, ist zweifelhaft. Durch Erhitzen mit concentrirter Kalilauge auf 200° C. wird das Pilocarpidin unter Abspaltung von Dimethylamin zersetzt (Merck).

Wird Pilocarpidin in methylalkoholischer Lösung mit CH^3J und hierauf mit KOH versetzt, so lagert sich CH^3J am Stickstoffatom des Pyridinkernes und $CH^3.OH$ am anderen Stickstoffatom an. Wird alsdann diese Verbindung in wässeriger Lösung mit Silberpermanganat zusammengebracht, so wird die am Stickstoffatom des Pyridinkernes befindliche Methylgruppe oxydirt und Pilocarpin gebildet (Calmels, Hardy). Das durch Einwirkung von CH^3J auf Pilocarpidin gebildete Product $C^{10}H^{14}N^2O^2.CH^3J$ ist nicht identisch mit Pilocarpinhydrojodid (Merck).

Pseudopilocarpin und Pseudojaborin sind zwei optisch inactive Alkaloide, welche nach Petit und Polonowski in den Blättern von *Pilocarpus spinatus*, *Aracati Jaborandi* enthalten sein sollen. Beide Alkaloide sind syrupartig; ihre Hydrochloride und Nitrate sind krystallisirbar. Ueber die Zusammensetzung dieser Alkaloide ist zur Zeit (1900) nichts bekannt.

Cocabasen.

Cocaïn: $C^{17}H^{21}NO^4$, Benzoylecgonin: $C^{16}H^{19}NO^4 + 4H^2O$, Cinnamylcocaïn: $C^{19}H^{23}NO^4$, Cinnamylecgonin: $C^{18}H^{21}NO^4$, Benzoylpseudotropeïn: $C^{15}H^{19}NO^2$, α-, β-, γ-, δ-Truxillin: $C^{19}H^{23}NO^4$, Hygrin: $C^8H^{15}NO$ (s. S. 1482).

Cocaïn: $C^{17}H^{21}NO^4$.

Moleculargewicht: 303.

(In 100 Theilen, C: 67,33; H: 6,93; N: 4,62; O: 21,12.)

Links-Cocaïn, Methyl-Benzoyl-Ecgonin.

Geschichtliches. Die Anwendung der Cocablätter als Genuss- und Volksheilmittel ist in Südamerika schon eine sehr alte. Das wirksame Princip derselben, das Cocaïn, ist zuerst 1855 von Gaedeke unter der Bezeichnung „Erythroxylin" isolirt worden. Die ersten genaueren Untersuchungen des Cocaïns rühren von Niemann und von W. Lossen (1860 und 1865) her. In neuerer Zeit wurde dasselbe besonders von W. Merck, Skraup, Hesse, Einhorn, Liebermann und Anderen näher studirt. Als locales Anästheticum ist das Cocaïn zuerst von Anrep (1880) erkannt, jedoch erst von Koller (1884) in die arzneiliche Praxis eingeführt worden.

Das Cocaïn ist der wirksame Bestandtheil der Cocablätter (0,2 bis 0,8 Proc.), der Blätter eines südamerikanischen, der Familie der Erythroxyleen

angehörenden Strauches, *Erythroxylon Coca*. Auch andere Cocaarten, z. B. die javanischen und ostindischen, scheinen neben anderen Cocabasen auch Cocaïn in kleinerer oder grösserer Menge zu enthalten.

Zur Darstellung des Cocaïns extrahirt man die zerkleinerten Blätter zweimal mit reinem Wasser bei 60 bis 80° C., versetzt die vereinigten Auszüge mit Bleiacetat, entfernt den Bleiüberschuss, nach vorhergehendem Eindampfen durch Natriumsulfat, macht hierauf das Filtrat mit Natriumcarbonat schwach alkalisch und schüttelt es wiederholt mit Aether aus. Das in den Cocablättern neben Cocaïn enthaltene Hygrin wird von dem Aether nicht aufgenommen. Nach dem Verdunsten des Aethers wird das Rohcocaïn in möglichst wenig Salzsäure gelöst, die Lösung verdünnt, durch Pergamentpapier diffundirt und von Neuem durch Natriumcarbonat gefällt. Sobald das ausgeschiedene Cocaïn krystallinisch geworden ist, wird es gesammelt, mit wenig Wasser gewaschen und aus kochendem Alkohol umkrystallisirt (Lossen).

Nach Squibb lässt sich die Darstellung des Cocaïns zweckmässiger in folgender Weise ausführen: Die gepulverten Cocablätter werden mit einem gleichen Gewichte einer Mischung aus 1 Thl. Schwefelsäure und 60 Thln. Alkohol von 92 Proc. übergossen, in einen Percolationsapparat gebracht und bis zur vollständigen Erschöpfung extrahirt. Es ist hierzu die vier- bis fünffache Menge vom Gewichte der Blätter an Alkohol erforderlich. Von den vereinigten Extracten destillirt man hierauf den Alkohol ab, verdünnt den Rückstand mit Wasser und lässt absetzen. Die filtrirte Flüssigkeit wird alsdann mit Aether versetzt, hierauf Natriumcarbonat im Ueberschusse zugefügt und das Alkaloid ausgeschüttelt. Die Ausschüttelungen mit Aether sind zweimal zu wiederholen, der Aether ist hierauf abzudestilliren und der Rückstand mit Wasser, welches 0,2 Proc. H^2SO^4 enthält, aufzunehmen. Die filtrirte, saure Alkaloidlösung ist dann noch einige Male zur Reinigung mit Aether auszuschütteln, hierauf mit Natriumcarbonat alkalisch zu machen und von Neuem mit Aether zu extrahiren. Nach dem Abdestilliren des Aethers bleibt das Alkaloid als eine gelbbraune, krystallinische Masse zurück. Die weitere Reinigung geschieht durch Neutralisiren der Base mit verdünnter Schwefelsäure, Entfärben der erzielten Lösung mit Thierkohle und schliessliche fractionirte Fällung mit Natriumcarbonat, wobei zunächst das Hygrin und die amorphen Basen, später das Cocaïn ausgeschieden wird. Das auf diese Weise gewonnene Cocaïn ist endlich aus heissem Alkohol oder aus siedendem Petroleumäther umzukrystallisiren.

In neuester Zeit wird Cocaïn in Gestalt der freien Base als ein weisses, krystallinisches Pulver als Rohmaterial aus Südamerika in den Handel gebracht und in Deutschland etc. nur auf *Cocaïnum purum*, bezüglich auf *Cocaïnum hydrochloricum purum*, verarbeitet. Zur Gewinnung dieses Rohcocaïns werden die gepulverten Cocablätter mit schwacher Natronlauge durchfeuchtet und unter häufigem Umrühren mit Petroleum (Siedep. 200 bis 250° C.) zwei Stunden lang mässig erwärmt. Die Flüssigkeit wird alsdann abgepresst, die Petroleumschicht getrennt und letztere mit verdünnter Salzsäure bis zur Neutralisation versetzt. Das Cocaïnhydrochlorid scheidet sich hierauf zum grössten Theil als weisser Niederschlag aus, der gesammelt, gepresst und mit Sodalösung oder Ammoniak zur Ueberführung in die freie Base behandelt wird. Der Rest des Cocaïns wird durch Fällen der wässerigen Flüssigkeit mit Soda gewonnen.

Die quantitative Bestimmung des Cocaïns in den Cocablättern ist unter Anwendung von 15 g des feinen, zuvor über Aetzkalk getrockneten Pulvers, in ähnlicher Weise auszuführen, wie die Bestimmung

des Strychnins in dem *Semen Strychni* (s. S. 1395). Zum Ausschütteln des von Ammoniak befreiten Chloroform-Aetherauszuges genügen hier 40 ccm $^1/_{100}$-Normal-Salzsäure. Jedes Cubikcentimeter der zur Sättigung verbrauchten $^1/_{100}$-Normal-Salzsäure entspricht 0,00303 g Cocaïn.

Zur Bestimmung des Cocaïns im Rohcocaïn wäge man etwa 0,2 g einer Durchschnittsprobe genau ab, bringe diese Probe auf ein kleines Filter, löse sie durch tropfenweisen Zusatz von Aether (zur Beseitigung von Natriumcarbonat etc.) und lasse die Lösung in ein weisses Arzneiglas von 200 ccm Inhalt fliessen. Nachdem das Cocaïn gelöst und das Filter sorgfältig mit Aether ausgewaschen ist, füge man 10 ccm $^1/_{10}$-Normal-Salzsäure (= 100 ccm $^1/_{100}$-Normal-Salzsäure) und 100 ccm Wasser zu, schüttele die Mischung kräftig durch und titrire, nach Zusatz von fünf Tropfen Jodeosinlösung (1 : 500), den Säureüberschuss mit $^1/_{100}$-Normal-Kalilauge zurück (vergl. S. 1394).

Aus Ecgonin: $C^9H^{15}NO^3$ (s. unten), lässt sich Cocaïn auf verschiedene Weise regeneriren: durch Erhitzen desselben mit Benzoësäureanhydrid und Jodmethyl auf 100° C.; durch Ueberführung von Ecgonin in Benzoylecgonin (s. unten) und Erhitzen desselben mit Natriummethylat: $CH^3.ONa$, und Jodmethyl auf 100° C.; durch Ueberführung von Ecgonin in das Hydrochlorid seines Methyläthers: $C^9H^{14}(CH^3)NO^3$, $HCl + H^2O$ (durch Einleiten von Chlorwasserstoff in eine Lösung von Ecgonin in Methylalkohol), und Erhitzen dieses Aethers mit einer gleichen Gewichtsmenge Benzoylchlorid im Wasserbade:

$$\underset{\text{Ecgoninmethyläther}}{C^9H^{14}(CH^3)NO^3} + C^6H^5{-}COCl = HCl + \underset{\text{Cocaïn.}}{C^9H^{13}(CH^3)(C^6H^5.CO)NO^3}$$

Da die in den Cocablättern vorkommenden schwer- oder unkrystallisirbaren Nebenalkaloide, sowie die Cocabasen anderer Cocaarten sämmtlich beim Kochen mit Salzsäure Ecgonin, bezüglich beim Kochen mit Methylalkohol und Schwefelsäure direct Ecgoninmethyläther liefern, so können die Mutterlaugen von der Cocaïndarstellung, sowie auch die fremden Cocabasen zur Gewinnung von synthetischem Cocaïn dienen.

Eigenschaften. Das Cocaïn bildet grosse, farblose, stark alkalisch reagirende, bei 98° C. schmelzende, vier- bis sechsseitige, monokline Prismen von bitterlichem, die Zungennerven vorübergehend betäubendem Geschmack. Es löst sich in etwa 700 Thln. Wasser von 12° C., leicht in Alkohol und in Aether. Diese Lösungen sind linksdrehend. Verdünnte Säuren lösen das Cocaïn sehr leicht auf unter Bildung von meist krystallisirbaren, in Wasser und in Alkohol leicht löslichen Salzen. Durch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 100° C. wird es gespalten in Benzoësäure, Methylalkohol und Ecgonin: $C^9H^{15}NO^3$ (Lossen):

$$C^{17}H^{21}NO^4 + 2\,H^2O = C^9H^{15}NO^3 + C^7H^6O^2 + CH^4O.$$

Ein Theil des hierbei gebildeten Methylalkohols wird in Chlormethyl und in Benzoësäuremethyläther übergeführt. Eine analoge Zersetzung des Cocaïns wird durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure oder mit Barytwasser erzielt.

Die allgemeinen Alkaloidreagentien verursachen in der verdünnten Lösung des salzsauren Cocaïns starke Fällungen. Besonders charakteristische, den Nachweis des Cocaïns in toxikologischen Fällen ermöglichende Reactionen sind bisher nur wenig bekannt. Für letztere Zwecke ist daher auch die physiologische Wirkung des Cocaïns mit ins Auge zu fassen.

Vermischt man einige Tropfen einer wässerigen Cocaïnlösung mit 2 bis 3 ccm Chlorwasser und darauf mit zwei bis drei Tropfen Palladiumchlorürlösung von 5 Proc., so entsteht ein schön rother Niederschlag, der durch

Wasser langsam zersetzt wird. In Alkohol und in Aether ist derselbe unlöslich, von Natriumthiosulfat wird er gelöst (Geitherr).

Löst man 0,05 g Cocaïnhydrochlorid in 5 ccm Wasser und fügt der Lösung fünf Tropfen Chromsäurelösung von 5 Proc. zu, so entsteht bei jedem einfallenden Tropfen ein deutlicher Niederschlag, welcher sich jedoch sofort wieder löst. Setzt man jedoch alsdann 1 ccm concentrirte Salzsäure obiger Mischung zu, so scheidet sich sofort ein starker, orangefarbener Niederschlag von Cocaïnchromat: $C^{17}H^{21}NO^4$, H^2CrO^4, aus. Die gleiche Reaction tritt auch ein unter Anwendung von Kaliumchromat- und Kaliumdichromatlösung, deren Concentration einem Gehalt von 5 Proc. Chromsäure entspricht (nach Mezger noch in einer Verdünnung von 1 : 1000).

Wird Cocaïn (0,1 g) mit concentrirter Schwefelsäure (1 ccm) in einem Reagensglas etwa fünf Minuten lang auf 100° C. erwärmt, so macht sich nach vorsichtigem Zusatze von 2 ccm Wasser der Geruch nach Benzoësäuremethyläther bemerkbar, ferner findet beim Erkalten der Mischung eine reichliche Ausscheidung von Benzoësäure statt. Dieser Geruch ist verschieden von dem, welchen das Atropin unter den gleichen Bedingungen entwickelt.

Das Ecgonin: $C^9H^{15}NO^3 + H^2O$ (Links-Ecgonin), krystallisirt aus Alkohol in farblosen, glasglänzenden, neutral reagirenden, bei 198° C. schmelzenden, süsslich bitter schmeckenden, monoklinen Prismen, welche 1 Mol. Krystallwasser enthalten. Es löst sich leicht in Wasser, weniger leicht in absolutem Alkohol, nicht in Aether. Die wässerige Lösung lenkt den polarisirten Lichtstrahl nach links ab. Das Ecgonin besitzt den Charakter einer einsäurigen Base, indem es sich mit Säuren zu krystallisirbaren Salzen verbindet, es zeigt aber auch gleichzeitig die Eigenschaften einer schwachen Säure, indem es auch mit Basen salzartige Verbindungen liefert.

Beim Kochen mit $POCl^3$ geht das Ecgonin in Anhydroecgonin: $C^9H^{13}NO^2$, über. Die gleiche Verbindung entsteht bei achtstündigem Erhitzen von Cocaïn mit Eisessig, der mit Chlorwasserstoff gesättigt ist, auf 140° C. (Einhorn). Das Anhydroecgonin bildet farblose, bei 235° C. schmelzende Krystalle, die leicht löslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Aether sind. Durch Behandlung mit verdünnter Chamäleonlösung geht das Anhydroecgonin wieder in Ecgonin über. Bei weiterer Einwirkung von Kaliumpermanganat geht das Ecgonin in Cocayloxyessigsäure: $C^8H^{13}NO^3$, über. Letztere Säure krystallisirt in langen, bei 233° C. schmelzenden Nadeln. Durch achtstündiges Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 270 bis 280° C. wird das Anhydroecgonin unter Bildung von Tropidin: $C^8H^{13}N$ (s. S. 1447) und anderen Körpern zersetzt (Einhorn). Durch Oxydation mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure geht das Links- und Rechts-Ecgonin in Tropinsäure (s. S. 1448) über, die sich von der optisch inactiven, aus Tropin dargestellten Säure nur dadurch unterscheidet, dass sie rechtsdrehend ist. Ausser letzterer Säure entsteht hierbei noch die in Wasser und Alkohol leicht lösliche, einbasische Ecgoninsäure: $C^7H^{11}NO^3$, welche bei 127° C. schmilzt und linksdrehend ist (Liebermann). Eine mit der Ecgoninsäure gleich zusammengesetzte und ihr sehr ähnliche Säure wird auch aus dem Tropin durch Oxydation erhalten. Ueber die Beziehungen des Ecgonins und Tropins zu einander siehe S. 1449.

Wird 1 Thl. Links-Ecgonin mit 1 Thl. Kalihydrat und 2 Thln. Wasser 24 Stunden lang im Wasserbade erwärmt, so geht es in das damit isomere Rechts-Ecgonin: $C^9H^{15}NO^3 + H^2O$, über (Einhorn). Dasselbe krystallisirt aus heissem absolutem Alkohol in farblosen, bei 254° C. schmelzenden,

monoklinen Prismen, welche leicht löslich in Wasser, schwer löslich in absolutem Alkohol sind. Die wässerige Lösung desselben lenkt den polarisirten Lichtstrahl nach rechts ab. Das Rechts-Ecgonin liefert dasselbe Anhydroecgonin wie das gewöhnliche Links-Ecgonin.

Cocaïnhydrochlorid: $C^{17}H^{21}NO^4$, HCl.

Molecalargewicht: 339,5.
(In 100 Theilen, $C^{17}H^{21}NO^4$: 89,25; HCl: 10,75.)

Die Darstellung dieses Salzes, sowie die des Cocaïns überhaupt, pflegt von den Fabriken in den Details geheim gehalten zu werden. Cocaïn wird mit mässig verdünnter Salzsäure, ohne Anwendung von Wärme, genau neutralisirt, die Lösung im Vacuum eingetrocknet und der krystallinische Rückstand nach dem Entwässern aus einem Gemische aus absolutem Alkohol mit Aether oder mit Aceton, Benzol oder Petroleumäther umkrystallisirt. Die gleichen Lösungsmittel können auch zur Reinigung des amerikanischen Rohcocaïnhydrochlorids dienen.

Eigenschaften. Das wasserfreie Cocaïnhydrochlorid bildet farblose, durchsichtige, prismatische, im Roth'schen Apparate (siehe S. 74) bei 186° C. schmelzende Krystalle, die sich leicht in Wasser und in Alkohol mit neutraler Reaction lösen. Diese Lösungen drehen den polarisirten Lichtstrahl nach links. Die wässerige Lösung besitzt bitteren Geschmack und ruft auf der Zunge vorübergehend das Gefühl der Unempfindlichkeit hervor. Aus Wasser krystallisirt das Cocaïnhydrochlorid mit 2 Mol. Krystallwasser in kurzen, spröden Prismen, die jedoch schon an trockener Luft einen Theil ihres Krystallwassers verlieren.

Fügt man zu einer concentrirten wässerigen Lösung des Cocaïnhydrochlorids tropfenweise Kaliumpermanganatlösung (1 : 100), so scheiden sich violette Kryställchen von Cocaïnpermanganat aus. Die wässerige Lösung des Cocaïnhydrochlorids neigt sehr zur Zersetzung. Platin- und Goldchlorid scheiden daraus gelbe Niederschläge: $(C^{17}H^{21}NO^4, HCl)^2 + PtCl^4$ und $C^{17}H^{21}NO^4, HCl + AuCl^3$, ab.

Gegen Palladiumchlorür, Chromsäure und gegen Schwefelsäure verhält sich das Cocaïnhydrochlorid wie das Cocaïn selbst (s. S. 1478 u. f.). Wird es mit einer gleichen Menge Calomel zusammengerieben, so schwärzt sich die Mischung beim Befeuchten mit Wasser in Folge einer Ausscheidung von Quecksilber (Schell).

Prüfung. Die Reinheit des in ausgedehntem Maasse zu arzneilichen Zwecken verwendeten Cocaïnhydrochlorids ergiebt sich zunächst durch das Aeussere, die Flüchtigkeit und die klare und neutrale Löslichkeit in Wasser und in Alkohol. Bei 100° C. verliere es nicht an Gewicht. Es schmelze im Schwefelsäurebade (s. I. anorgan. Theil S. 24) gegen 183° C. In 1 ccm reiner Schwefelsäure und in 1 ccm Salpetersäure von 25 Proc. löse sich je 0,1 g des Salzes ohne Färbung auf. 0,1 g Cocaïnhydrochlorid, in 5 ccm Wasser unter Zusatz von drei Tropfen verdünnter Schwefelsäure (1 : 5) gelöst, liefere eine Flüssigkeit, die durch fünf Tropfen Kaliumpermanganatlösung (1 : 1000) violett gefärbt wird. Letztere Färbung verliere, vor Staub geschützt, innerhalb einer halben Stunde kaum an Intensität.

Wird die Lösung von 0,1 g Cocaïnhydrochlorid in 100 ccm Wasser mit vier Tropfen Ammoniakflüssigkeit von 10 Proc. versetzt, so soll bei ruhigem Stehen innerhalb einer Stunde eine Trübung nicht entstehen (fremde Cocabasen).

Das Sulfat, Acetat und Nitrat des Cocaïns zeichnen sich nicht durch Krystallisationsfähigkeit aus.

Rechts-Cocaïn: $C^{17}H^{21}NO^4$ (Isococaïn), wird synthetisch aus dem Rechts-Ecgonin in derselben Weise dargestellt, wie das gewöhnliche Links-Cocaïn aus Links-Ecgonin (s. S. 1478). Das Rechts-Cocaïn bildet eine farblose, bei 46 bis 47° C. schmelzende, strahlig-krystallinische Masse. Das Hydrochlorid und das Nitrat des Rechts-Cocaïns sind in Wasser schwer löslich. Ihre Lösungen lenken den polarisirten Lichtstrahl nach rechts ab (Einhorn).

α-Cocaïn: $C^{17}H^{21}NO^4$, ist ein von Willstätter aus Tropinon (s. S. 1448) synthetisch dargestelltes Isomeres des Cocaïns. Tropinon wird zunächst durch starke Blausäure in Tropinoncyanhydrin: $C^8H^{13}NO.HCN$, verwandelt, und dieses durch Einwirkung von starker Salzsäure in α-Ecgonin: $C^9H^{15}NO^3 + H^2O$, übergeführt. Letzteres bildet seidenglänzende, bei 305° C. schmelzende Blätter, die unlöslich in Aether, schwer löslich in absolutem Alkohol und in Wasser sind. Das α-Ecgonin lässt sich durch Methylirung und Benzoylirung (s. S. 1478) in α-Cocaïn umwandeln. Das α-Cocain bildet farblose, glasglänzende, bei 87 bis 88° C. schmelzende Prismen, die fast unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform sind.

Benzoylecgonin: $C^{16}H^{19}NO^4 + 4H^2O$ oder $C^9H^{14}NO^3 . C^7H^5O + 4H^2O$, kommt neben Cocaïn in den Cocablättern vor (Merck, Skraup). Es wird gebildet durch zehnstündiges Kochen von Cocaïn mit Wasser; durch einstündiges Digeriren von 2 Thln. Ecgonin, 1 Thl. Wasser und 1 Thl. Benzoësäureanhydrid und Ausschütteln mit Aether, wobei Benzoylecgonin zurückbleibt. Flache, säulenförmige, rhombische Krystalle, die wasserhaltig bei 86 bis 87° C., wasserfrei bei 195° C. schmelzen. Es ist schwer löslich in kaltem Wasser, leicht löslich in heissem Wasser und in Alkohol, unlöslich in Aether. Kaliumpermanganat erzeugt in alkalischer Lösung Cocaylbenzoyloxyessigsäure: $C^{15}H^{17}NO^4$; grosse, bei 230° C. schmelzende Prismen.

Cinnamylecgonin: $C^{18}H^{21}NO^4$ oder $C^9H^{14}NO^3 . C^9H^7O$, wird durch Digestion von Ecgonin, Wasser und Zimmtsäureanhydrid erhalten. Glasglänzende, bei 216° C. schmelzende Nadeln. Durch Einleiten von Chlorwasserstoff in eine Lösung desselben in Methylalkohol geht es in Cinnamylcocaïn: $C^{19}H^{23}NO^4$, über. Letzteres bildet glasglänzende, bei 121° C. schmelzende Krystalle. Linksdrehend. Cinnamylecgonin und Cinnamylcocaïn kommen in den javanischen und ostindischen, bisweilen auch in peruvianischen und bolivianischen Cocablättern vor (Liebermann, Hesse).

α-Truxillin (Cocamin, Isoatropylcocaïn): $C^{19}H^{23}NO^4$, findet sich unter den amorphen Cocabasen der Cocablätter, besonders in der Truxillo-Coca und in den javanischen und ostindischen Cocablättern. Es bildet eine amorphe, in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol lösliche Masse. Zerfällt durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in Ecgonin, Methylalkohol und α-Truxillsäure: $(C^9H^8O^2)^2$. Hesse bezeichnet diese bei 274° C. schmelzende Säure als Cocasäure. Liebermann isolirte aus den Spaltungsproducten der amorphen Cocabasen ausser jener α-Truxillsäure noch drei weitere isomere Säuren der Formel $(C^9H^8O^2)^2$, die β-, γ- und δ-Truxillsäure, welche als Polymere der Zimmtsäure aufzufassen sind, weil sie durch Destillation in letztere übergehen (s. S. 1102). Die diesen Säuren entsprechenden, anscheinend amorphen Cocabasen, welche zum Theil bisher noch nicht isolirt sind, würden als β-, γ-, δ-Truxillin zu bezeichnen sein.

Benzoylpseudotropeïn: $C^{15}H^{19}NO^2$, Tropacocaïn, findet sich neben Cocaïn und anderen Cocabasen in der Java-Coca (Giesel, Hesse u. A.).

Dasselbe bildet weisse, fettglänzende, bei 49° C. schmelzende Tafeln, die schwer löslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol und Ligroïn sind. Das Benzoylpseudotropeïn reagirt stark alkalisch; seine Lösungen sind optisch inactiv. Beim Kochen mit Salzsäure wird es in Benzoësäure und Pseudotropin: $C^8H^{15}NO$, gespalten (siehe auch S. 1448). Letzteres bildet, aus Aether krystallisirt, farblose, bei 106 bis 107° C. schmelzende Nadeln, welche sehr leicht in Wasser und in Alkohol löslich sind. Das Pseudotropin siedet bei 237 bis 238° C. Das Pseudotropingoldchlorid: $C^8H^{15}NO, HCl + AuCl^3$, bildet gelbe, bei 225° C. schmelzende Blättchen. Das Pseudotropinplatinchlorid: $(C^8H^{15}NO, HCl)^2PtCl^4 + 4H^2O$, krystallisirt in glänzenden, orangerothen, in Wasser ziemlich leicht löslichen, monoklinen Tafeln.

Roh-Hygrin wird ein flüssiges Alkaloidgemisch benannt, welches sich in geringer Menge neben Cocaïn in den Cocablättern, besonders in den peruanischen Cuskoblättern (0,2 Proc.) findet. Das Roh-Hygrin bildet ein dickflüssiges, braungelb gefärbtes, stark alkalisch reagirendes Oel von nicotin- und trimethylaminartigem Geruche. Durch Kochen mit Salzsäure werden die darin enthaltenen Basen nicht zersetzt. C. Liebermann isolirte aus dem Roh-Hygrin durch fractionirte Destillation unter vermindertem Drucke das Hygrin: $C^8H^{15}NO$, das Cuskhygrin: $C^{13}H^{24}N^2O$, und eine Base der Formel $C^{14}H^{24}N^2O$.

Das Hygrin: $C^8H^{15}NO$, bildet eine bei 92 bis 94° C. (20 mm Druck) siedende Flüssigkeit. Das Hygrin-Oxim: $C^8H^{15}N:N.OH$, krystallisirt in Nadeln oder Blättchen, die bei 116 bis 120° C. schmelzen, leicht löslich in Alkohol, schwer löslich in Wasser und Aether sind. Durch Chromsäure wird das Hygrin zu Hygrinsäure: $C^6H^{11}NO^2$, oxydirt. Letztere schmilzt wasserfrei bei 164° C. Die Hygrinsäure ist ein Abkömmling des Pyrrolidins (s. S. 1336): Methyl-Pyrrolidincarbonsäure: $C^4H^7.N(CH^3)—CO.OH$, wie aus der Ueberführung derselben in Methyl-Pyrrolidin: $C^4H^8.N(CH^3)$, Siedep. 81 bis 83° C., durch Erhitzen, und aus der Synthese [Kochen des Einwirkungsproductes des Methylamins auf Dibrompropyl-Malonsäureäther: $CH^2Br—CH^2—CH^2—CBr(CO.OC^2H^5)^2$, mit Barythydrat — Willstätter] hervorgeht.

Das Cuskhygrin: $C^{13}H^{24}N^2O$, ist ein farbloses, schwach riechendes Oel, welches bei 185° C. (32 mm Druck) siedet. Dasselbe verbindet sich mit Wasser zu einem in farblosen, bei 41 bis 42° C. schmelzenden Nadeln krystallisirenden Hydrat: $C^{13}H^{24}N^2O + 3^1/_2H^2O$.

Die Base $C^{14}H^{24}N^2O$ ist ebenfalls eine Flüssigkeit, die bei 215° C. (50 mm Druck) siedet. Verbindet sich mit 2 Mol. Halogenwasserstoff zu Salzen.

Homologe des Cocaïns werden gebildet durch Behandeln der Aether des Ecgonins (vergl. synthetisches Cocaïn) mit Benzoylchlorid oder durch Einleiten von Chlorwasserstoff in eine Lösung von Benzoylecgonin in den betreffenden Alkoholen, z. B.:

$$\underset{\text{Ecgoninäthyläther}}{C^9H^{14}(C^2H^5)NO^3} + C^6H^5.COCl = HCl + \underset{\text{Cocäthylin}}{C^9H^{13}(C^2H^5)(C^6H^5.CO)NO^3}$$

$$\underset{\text{Benzoylecgonin}}{C^9H^{14}(C^6H^5.CO)NO^3} + C^2H^5.OH = H^2O + \underset{\text{Cocäthylin.}}{C^9H^{13}(C^2H^5)(C^6H^5.CO)NO^2}$$

Das Cocäthylin oder der Benzoylecgoninäthyläther: $C^{18}H^{23}NO^4$, bildet glasglänzende, bei 108 bis 109° C. schmelzende Prismen; der entsprechende Propyläther: $C^{19}H^{25}NO^4$, flache, bei 78 bis 79° C. schmelzende

Prismen; der Isobutyläther: $C^{20}H^{27}NO^4$, kurze, bei 61 bis 62° C. schmelzende Prismen.

Ob die von Hesse als Isococamin, Homococamin und Homoisococamin bezeichneten amorphen Basen wirklich in den Cocablättern existiren, ist noch zweifelhaft.

Ausser den Cocabasen sind in den Cocablättern amorphe, durch Eisenchlorid blaugrün gefärbt werdende Cocagerbsäure und Cocawachs enthalten. In den ostindischen Cocablättern soll Cocetin: $C^{17}H^{22}O^{10} + 2H^2O$, ein dem Quercetin ähnlicher Körper, in einer Bolivia-Coca Carotin (s. dort) vorkommen. Das Wachs der japanischen Cocablätter enthält nach O. Hesse β-Cerotinon: $C^{53}H^{106}O$, ein Keton, welches in weissen, bei 66° C. schmelzenden Blättchen krystallisirt, Cerin (s. S. 622) und die Myristicinsäure- und Palmitinsäureäther des β-Amyrins (s. S. 1276).

Piperin: $C^{17}H^{19}NO^3$.

Das von Oerstedt im Jahre 1819 entdeckte Piperin findet sich in den unreifen und den reifen Früchten des *Piper nigrum*, in den Fruchtkolben von *Chavica officinarum* und *Ch. Roxburgii*, dem sogenannten langen Pfeffer, und in den Früchten von *Cubeba Clusii* und *C. Lowong* (Stenhouse). Die Beeren von *Schinus mollis* enthalten nach Spica kein Piperin; ob die Rinde von *Liriodendron tulipifera* Piperin enthält, ist zweifelhaft.

Zur Darstellung des Piperins extrahirt man den zerkleinerten weissen Pfeffer mit Alkohol von 90 bis 91 Proc., destillirt den Alkohol von den Auszügen ab und behandelt den extractartigen Rückstand zur Entfernung von Harz etc. mit kalter Kalilauge. Das zurückbleibende Rohpiperin wird mit Wasser gewaschen [1]) und durch wiederholte Umkrystallisation aus heissem Alkohol, nöthigenfalls unter Zusatz von etwas Thierkohle, gereinigt. Die Ausbeute an Piperin beträgt 5 bis 7 Proc.

Synthetisch wird das Piperin durch Erwärmen von Piperidin mit Piperinsäurechlorid in Benzollösung gebildet (Rügheimer):

$$\underset{\text{Piperidin}}{C^5H^{11}N} + \underset{\text{Piperinsäurechlorid}}{C^{12}H^9O^3Cl} = HCl + \underset{\text{Piperin.}}{C^5H^{10}N.C^{12}H^9O^3}$$

Das Piperin krystallisirt in farblosen, glänzenden, bei 128 bis 129° C. schmelzenden, vierseitigen, monoklinen Prismen, die im reinen Zustande fast geschmacklos sind, im unreinen Zustande, sowie in alkoholischer Lösung aber brennend scharf schmecken. Das Piperin reagirt nicht alkalisch und ist optisch inactiv. In Wasser ist es nur sehr wenig löslich, reichlicher wird es von Alkohol (1 : 30), besonders in der Siedehitze (1 : 1), gelöst. Auch in Aether, Chloroform und Benzol ist dasselbe löslich. Das Piperin ist nur eine sehr schwache Base; verdünnte Mineralsäuren lösen es daher nur wenig, und zwar ohne sich damit zu Salzen zu verbinden. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit gelber Farbe, die bald in Dunkelbraun und allmälig in Grünbraun übergeht. Concentrirte Salpetersäure verwandelt es in ein orangerothes Harz, welches sich in wässerigem Aetzkali mit blutrother Farbe löst. Durch längeres Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge (1 Thl. Piperin, 1 Thl. Kalihydrat, 5 Thle. Alkohol, 24 Stunden am Rückflusskühler gekocht) wird

[1]) Zur Bestimmung des Piperins im Pfeffer erschöpft man 10 g Pfefferpulver im Soxhlet'schen Apparate mit Alkohol, löst das nach obigen Angaben aus dem Extract abgeschiedene Rohpiperin in Alkohol oder Petroleumäther, verdunstet die Lösung in einem gewogenen Kölbchen und wägt den Rückstand nach dem Trocknen bei 100° C. Das Resultat ist nur ein annäherndes.

das Piperin gespalten in Piperidin: $C^5H^{11}N$, und in Piperinsäure: $C^{12}H^{10}O^4$ (Babo, Keller):

$$C^{17}H^{19}NO^3 + H^2O = C^5H^{11}N + C^{12}H^{10}O^4.$$

Das Piperidin (Hexahydropyridin): $C^5H^{11}N$, findet sich nach Johnstone in geringer Menge im Pfeffer (0,2 bis 0,7 Proc.) vor. Künstlich wird dasselbe erhalten durch Reduction von Pyridin mit Zinn und Salzsäure (Königs) oder mit Natrium in alkoholischer Lösung (Ladenburg) oder auf elektrolytischem Wege in schwefelsaurer Lösung (Ahrens):

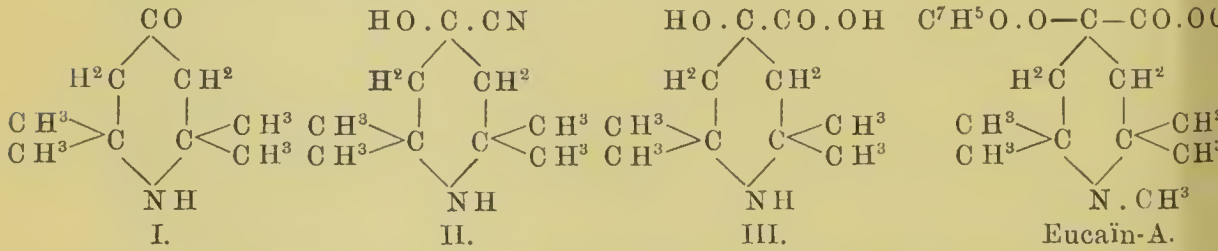
$$\underset{\text{Pyridin}}{C^5H^5N} + 6H = \underset{\text{Piperidin;}}{C^5H^{11}N}$$

sowie durch Erhitzen von salzsaurem Pentamethylendiamin (s. S. 715). Das Piperidin, welches auch bei der Destillation des Piperins mit der dreifachen Menge Natronkalk erhalten wird, ist eine farblose, nach Ammoniak und Pfeffer riechende, stark alkalisch reagirende Flüssigkeit, welche bei 106° C. siedet. Mit Wasser und Alkohol mischt es sich in jedem Mengenverhältniss. Mit Säuren verbindet es sich zu gut krystallisirenden Salzen. Das Piperidin ist ein secundäres Amin, in welchem leicht ein Atom Wasserstoff durch Alkohol- oder durch Säureradicale ersetzt werden kann. Methylpiperidin: $C^5H^{10}N.CH^3$, und Aethylpiperidin: $C^5H^{10}N.C^2H^5$, sind farblose, bei 107° C., bezüglich bei 128° C. siedende Flüssigkeiten. Sie entstehen durch directe Einwirkung von CH^3J oder C^2H^5J auf Piperidin, oder durch Erhitzen von salzsaurem Piperidin mit Methyl- oder Aethylalkohol auf 200° C. Aus den hierbei zunächst gebildeten HJ- oder HCl-Salzen sind dann die Basen selbst durch Kalihydrat abzuscheiden.

Wasserstoffsuperoxyd führt in dreiprocentiger Lösung bei gewöhnlicher Temperatur das Piperidin über in Glutarsäure: $C^5H^8O^4$ (s. S. 487); Glutarsäureimid: $C^5H^6O^2.NH$, in glänzenden, bei 154,5° C. schmelzenden Tafeln krystallisirend; δ-Amidovaleriansäurealdehyd: $NH^2.CH^2—CH^2—CH^2—CH^2—CHO$, weisse, bei 39° C. schmelzende, sehr leicht flüchtige Blättchen bildend; und in das phenolartige, bei 129° C. schmelzende, giftige α-Oxypiperidin: $C^5H^{10}(OH)N$ (Wolffenstein).

Zu dem γ-Oxypiperidin stehen in naher Beziehung das Vinyldiacetonamin (s. S. 1454) und das Triacetonamin (s. S. 337), sowie das daraus dargestellte Eupthalmin (s. S. 1454) und Eucaïn.

Zur Darstellung des Eucaïn-A wird das Triacetonamin (I) durch Einwirkung von concentrirter Blausäure in ein Cyanhydrin (II) übergeführt, dieses durch Kochen mit Salzsäure in Tetramethyl-Oxypiperidincarbonsäure (III) verwandelt und hieraus dann durch Methylirung und Benzoylirung das Eucaïn-A (Pentamethyl-, Benzoyl-Oxypiperidincarbonsäure-Methyläther) gewonnen:



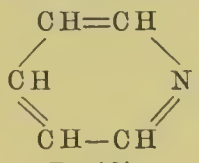
I. II. III. Eucaïn-A.

Das Eucaïn-A findet in Gestalt seines Hydrochlorids: $C^{19}H^{17}NO^4$, HCl + H^2O, wegen seiner cocaïnähnlichen Wirkung arzneiliche Verwendung. Letzteres bildet farblose, glänzende Blättchen, die sich 1 : 10 in Wasser lösen. Das freie Eucaïn ist in Wasser fast unlöslich; die wässerige Lösung des Eucaïnhydrochlorids (1 : 500) wird daher durch wenig Ammoniak sofort milchig getrübt (Merling).

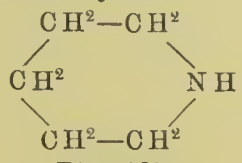
Ueber das Eucaïn-B s. S. 1454.

Das Benzoylpiperidin: $C^5H^{10}N.C^7H^5O$ (aus $C^6H^5—COCl$ und $C^5H^{11}N$ darstellbar), bildet farblose, bei 48° C. schmelzende, lange Prismen. Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat geht es nach Schotten in Benzoylamidovaleriansäure: $(C^6H^5.CO)NH.C^5H^9O^2$, über, aus der durch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure die normale δ-Amidovaleriansäure: $NH^2.CH^2—CH^2—CH^2—CH^2—CO.OH$, in farblosen, bei 158° C. schmelzenden Blättchen erhalten werden kann (s. S. 421).

Ein dem Benzoylpiperidin entsprechender Körper ist auch das Piperin, welches aufzufassen ist als Piperidin, in dem das Wasserstoffatom der NH-Gruppe durch das Radical der Piperinsäure ersetzt ist: $C^5H^{10}N.C^{12}H^9O^3$. Das Piperidin steht in naher Beziehung zu dem Pyridin:



Pyridin



Piperidin.

Durch Oxydation mittelst Silberoxyd oder Ferricyankalium, oder beim Erhitzen mit Brom, oder bei der Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure bei 300° C. wird das Piperidin in Pyridin verwandelt, umgekehrt wird das Pyridin durch Reduction (s. oben) in Piperidin übergeführt. Wird das durch wiederholte Einwirkung von Jodmethyl und schliessliche Behandlung mit Silberoxyd (durch erschöpfende Methylirung, vergl. S. 1362) aus dem Piperidin gebildete Trimethylpiperylammoniumhydroxyd: $C^5H^9(CH^3)^3N.OH$, trocken destillirt, so zerfällt es in Trimethylamin, Methylalkohol und Piperylen: C^5H^8, eine farblose, bei 42° C. siedende Flüssigkeit.

In einer Lösung von Piperidin und Nitroprussidnatrium in Wasser ruft Acroleïn [1]) noch in einer Verdünnung von 1 : 2000 eine enzianblaue Färbung hervor; dasselbe ist bei Acetaldehyd noch in einer Verdünnung von 1 : 10000 der Fall. Paraldehyd und Propionaldehyd zeigen ähnliches Verhalten, Formaldehyd, Chloral, Benzaldehyd, Salicylaldehyd, Furfurol zeigen diese Reaction nicht (L. Lewin).

Das Piperidin ist als solches und als Tartrat: $C^5H^{11}N$, $C^4H^6O^6$, — farblose, leicht lösliche Krystalle — als harnsäurelösendes Mittel empfohlen.

Piperidin-Guajacol: $C^5H^{11}N[C^6H^4(OH)O.CH^3]^2$, durch Lösen der Componenten in Benzol oder Petroleumäther und Verdunsten dieser Lösungen zu erhalten, bildet prismatische, bei 80° C. schmelzende Krystalle, die sich im Verhältniss von 3,5 : 100 in Wasser lösen (Turner).

Die Piperinsäure: $C^{12}H^{10}O^4$ oder $C^6H^3<\begin{matrix}O\\O\end{matrix}>CH^2$
$\backslash CH=CH—CH=CH—CO.OH$,

durch Salzsäure aus ihrem Kaliumsalz (s. oben) abgeschieden, krystallisirt aus Alkohol in hellgelben, verfilzten, bei 216 bis 217° C. schmelzenden Nadeln, welche fast unlöslich in Wasser, wenig löslich in kaltem Alkohol, leichter löslich in siedendem Alkohol sind. Synthetisch wird die Piperinsäure nach

[1]) Diese Reaction kann auch zum Nachweis von Glycerin dienen. Zu diesem Zwecke erhitzt man die auf Glycerin zu prüfende, möglichst entwässerte Flüssigkeit mit der doppelten Menge gepulverten sauren Kaliumsulfats: $KHSO^4$, leitet die stechend riechenden Acroleïndämpfe in wenig Wasser und versetzt diese Flüssigkeit mit einer wässerigen Lösung von Piperidin und Nitroprussidnatrium. Auch durch Eintauchen eines mit letzterer Lösung befeuchteten Porcellanpistills in die in einem Reagensglase erzeugten, Acroleïn enthaltenden Dämpfe lässt sich durch die eintretende Blaufärbung der Nachweis des Glycerins führen.

M. Scholtz durch sechsstündiges Kochen von 1 Thl. Piperonal-Acroleïn, 1 Thl. wasserfreien Natriumacetats und 4 Thln. Essigsäureanhydrid erhalten. Das hierzu erforderliche Piperonal-Acroleïn: $C^6H^3<^{O}_{O}>CH^2.CH=CH-CHO$, resultirt, wenn eine Mischung von 10 Thln. Piperonal (s. S. 1036), 15 Thln. Acetaldehyd, 900 Thln. Wasser und 10 Thln. Natronlauge von 10 Proc., unter zeitweiligem Umschütteln, 48 Stunden sich selbst überlassen wird; gelbe, bei 70° C. schmelzende Blättchen. Mit nascirendem Wasserstoff verbindet sich die Piperinsäure zu α- und β-Hydropiperinsäure: $C^{12}H^{12}O^4$, welche als α-Verbindung in farblosen, bei 78° C. schmelzenden Nadeln, als β-Verbindung in dünnen, bei 131° C. schmelzenden Nadeln krystallisirt. Wird die Lösung von 1 Thl. piperinsaurem Kalium in 24 Thln. heissen Wassers mit 2 Thln. Kaliumpermanganat, gelöst in 40 Thln. Wasser, nach dem Abfiltriren und Auswaschen des gebildeten Manganniederschlages destillirt, so geht mit den Wasserdämpfen Piperonal (Methylen-Protocatechualdehyd): $C^8H^6O^3$, siehe S. 1036, über. Concentrirte Schwefelsäure löst die Piperinsäure mit blutrother Farbe. Beim Schmelzen mit Kalihydrat wird sie in Protocatechusäure (s. S. 1083), Essigsäure und Oxalsäure verwandelt.

Piperidincarbonsäuren entstehen durch Reduction der Pyridincarbonsäuren mit Natrium in absolut alkoholischer Lösung. Hexahydronicotinsäure: $C^5H^{10}N—CO.OH$ (Nipecotinsäure), schmilzt bei 250° C.; Hexahydroisonicotinsäure: $C^5H^{10}N—CO.OH$, schmilzt bei 228° C.; Hexahydropicolinsäure: $C^5H^{10}N—CO.OH$ (Pipecolinsäure), schmilzt bei 264° C. Diese Säuren sind leicht löslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol. Zu der Hexahydronicotinsäure stehen das Arecaïdin und das Arecolin in naher Beziehung (s. dort).

Piperidinbasen werden die Hexahydrüre des Pyridins und seiner Alkylsubstitutionsproducte genannt. Dieselben entstehen, entsprechend dem Piperidin aus Pyridin, durch Einwirkung von Natrium auf eine Lösung der alkylirten Pyridine in absolutem Alkohol, z. B.:

$$\underset{\text{Picolin}}{C^5H^4(CH^3)N} + 6H = \underset{\text{Methylpiperidin}}{C^5H^9(CH^3).NH}$$

$$\underset{\text{Lutidin}}{C^5H^3(CH^3)^2N} + 6H = \underset{\text{Dimethylpiperidin (Lupetidin).}}{C^5H^8(CH^3)^2.NH}$$

α-Methylpiperidin: $C^5H^9(CH^3).NH$ (α-Pipecolin), siedet bei 118 bis 119° C.; β-Methylpiperidin: $C^5H^9(CH^3).NH$ (β-Pipecolin), bei 124 bis 126° C.; α, α'-Dimethylpiperidin: $C^5H^8(CH^3)^2.NH$ (α, α'-Lupetidin), bei 127 bis 130° C.; α, γ-Dimethylpiperidin: $C^5H^8(CH^3)^2.NH$ (α, γ-Lupetidin), bei 140 bis 142° C.

Piperideïnbasen (Tetrahydropyridine) nennt man Basen, die zwei Atome Wasserstoff weniger enthalten, als die entsprechenden Piperidinbasen. Dieselben sind als Tetrahydropyridine zu betrachten. Sie entstehen durch Einwirkung von Brom auf die Piperidinbasen und darauf folgende Behandlung des entstehenden Products mit Natronlauge, oder durch Einwirkung von Piperidinbasen auf siedende Chlorkalklösung und darauf folgende Behandlung der hierbei am Stickstoffatom chlorirten Piperidine mit alkoholischer Kalilauge.

Das eigentliche Piperideïn: C^5H^9N, welches als ein öliges, stark basisches Liquidum bei der Destillation von δ-Amidovaleriansäurealdehyd (s. S. 1485) mit wenig Aetzkali entsteht, geht leicht in das bei 61° C. schmelzende Dipiperideïn: $C^{10}H^{18}N^2$, über. Zu den Piperideïnen gehören die Coniceïne (s. S. 1378).

Als Piperovatin: $C^{16}H^{21}NO^4$, wird von Dunstan und Garnett ein dem Piperin ähnliches Alkaloid bezeichnet, welches in den Blättern, den Stengeln und in der Wurzel von *Piper ovatum* vorkommt. Es bildet feine Nadeln, die in Wasser und in verdünnten Säuren fast unlöslich sind und unter Zersetzung bei 123° C. schmelzen. Es wirkt als Herzgift.

In naher Beziehung zu dem Piperovatin scheint das Pellitorin des *Anacyclus pyrethrum* zu stehen (Dunstan, Garnett).

Arecanussbasen.

Die Areca- oder Betelnüsse, die Samen der ursprünglich auf den Sundainseln einheimischen, jetzt auch in Vorder- und Hinterindien und auf den Philippinen cultivirten Arecapalme, *Areca Catechu*, enthalten etwa 15 Proc. Gerbstoff, 14 Proc. Fett, Farbstoffe etc., 0,1 Proc. Arecaïn, 0,07 bis 0,1 Proc. Arecolin, geringe Mengen von Cholin (s. S. 710), Guvacin, Arecaïdin, sowie eines, dem Guvacin ähnlichen, bisher nicht näher bekannten Alkaloids. Das Mengenverhältniss der Einzelbasen ist in den Arecanüssen kein constantes (E. Jahns).

Die gepulverten Samen werden zur Gewinnung der Alkaloide mit Wasser, dem auf 1 kg Samen 2 g Schwefelsäure zugesetzt sind, dreimal kalt ausgezogen, die filtrirten Auszüge bis auf das Gewicht der angewendeten Samen eingedampft und hieraus, nach dem Erkalten und Zusatz von verdünnter Schwefelsäure, die Alkaloide mit Wismuthjodid-Jodkalium, unter Vermeidung eines Ueberschusses, ausgefällt. Der entstandene rothe Niederschlag wird alsdann nach dem Absetzen abfiltrirt, ausgewaschen und mit Baryumcarbonat und Wasser gekocht. Die abfiltrirte Alkaloidlösung wird hierauf auf ein kleines Volum eingedampft, mit Aetzbaryt versetzt und sofort mit Aether, welcher nur das Arecolin aufnimmt, ausgeschüttelt. Die rückständige Flüssigkeit wird sodann mit Schwefelsäure neutralisirt, daraus, nach dem Filtriren, durch Silbersulfat das Jod ausgefällt, die Schwefelsäure durch Barytwasser und darauf folgendes Einleiten von CO^2 der Baryt beseitigt und die so erzielte Lösung der freien Alkaloide zur Trockne verdampft. Beim Behandeln des Rückstandes mit kaltem, absolutem Alkohol wird Cholin gelöst, wogegen das Guvacin, Arecaïdin und Arecaïn ungelöst bleiben. Zur Trennung der letzteren Basen suspendirt man sie in absolutem Methylalkohol und leitet trockenes Chlorwasserstoffgas bis zur Sättigung ein. Hierdurch wird Arecaïdin in Arecolin verwandelt, welches als Hydrochlorid in Lösung geht, wogegen die Hydrochloride des Arecaïns und Guvacins ungelöst bleiben. Die durch Ag^2CO^3 aus diesen Hydrochloriden frei gemachten Basen sind durch oft wiederholtes Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol zu trennen. Hierbei wird das schwer lösliche Guvacin zunächst ausgeschieden, während Arecaïn in den Mutterlaugen verbleibt.

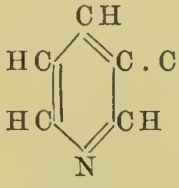
Arecolin: $C^8H^{13}NO^2$, bildet eine farblose, geruchlose, ölige, stark alkalisch reagirende, gegen 220° C. siedende Flüssigkeit, die in Wasser, Alkohol, Aether und Chloroform in jedem Verhältniss löslich ist. Die Salze desselben sind meist krystallisirbar. Die allgemeinen Alkaloidreagentien, mit Ausnahme von Quecksilberchlorid, Platinchlorid und Gerbsäure, bewirken Fällungen. Durch Erhitzen mit starker Salzsäure auf 150° C. wird das Arecolin in CH^3Cl und Arecaïdin: $C^7H^{11}NO^2$, gespalten, umgekehrt kann das Arecaïdin durch Methylirung (s. oben) wieder in Arecolin verwandelt werden.

Das bromwasserstoffsaure Arecolin: $C^8H^{13}NO^2$, HBr, krystallisirt aus Alkohol in luftbeständigen, bei 167 bis 168° C. schmelzenden Prismen

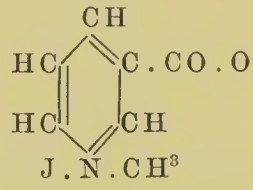
Das Arecolin wirkt bandwurmtreibend. Die wässerige Lösung des Arecolinhydrobromids (1 : 20) werde durch Platinchlorid-, Quecksilberchlorid- und Gerbsäurelösung, sowie durch Kalilauge nicht gefällt.

Arecaïdin: $C^7H^{11}NO^2 + H^2O$, bildet farblose, luftbeständige, bei 223 bis 224° C. schmelzende, dicke Tafeln, welche leicht löslich in Wasser, wenig löslich in starkem Alkohol, unlöslich in Aether und in Chloroform sind. Das Arecaïdin, welches den Charakter einer schwachen einbasischen Säure trägt, wirkt reducirend. Durch Reduction mit Natrium in heisser alkoholischer Lösung wird es in Dihydroarecaïdin: $C^7H^{13}NO^2 + H^2O$ (Methyl-β-Piperidincarbonsäure), welches wasserfrei bei 162 bis 163° C. schmilzt, verwandelt.

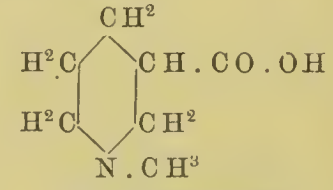
Zur Synthese des Arecaïdins, welches als Methyltetrahydronicotinsäure anzusprechen ist, wird Trigonellin oder das Jodmethylat des Nicotinsäuremethyläthers (s. S. 1329) ein bis zwei Tage mit Zinn und Salzsäure erhitzt, das Reductionsproduct alsdann durch H^2S von Zinn befreit, die Lösung hierauf etwas eingedampft und mit Ag^2O behandelt. Die abermals filtrirte Flüssigkeit wird hierauf durch H^2S von Silber befreit und die so erzielte Lösung der freien Säuren schliesslich zur Trockne verdampft. Aus diesem Verdampfungsrückstand extrahirt Chloroform die Methyl-Hexahydronicotinsäure, welche mit dem Dihydroarecaïdin identisch ist. Behandelt man alsdann das Ungelöste mit absolutem Alkohol, so restirt die mit dem Arecaïdin identische Methyl-Tetrahydronicotinsäure:



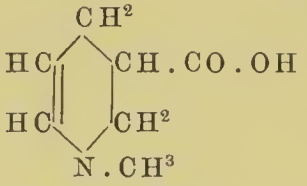
Nicotinsäure



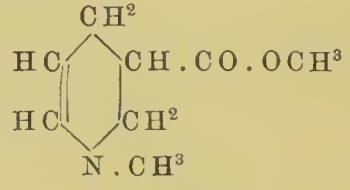
Nicotinsäuremethyläther-Jodmethylat



Dihydroarecaïdin



Arecaïdin



Arecolin.

Guvacin: $C^6H^9NO^2$, bildet farblose, luftbeständige, bei 271 bis 272° C. schmelzende, glänzende Krystalle, die leicht löslich in Wasser, schwer löslich in Weingeist, unlöslich in absolutem Alkohol, Aether und Chloroform sind. Eisenchlorid färbt die wässerige Lösung tief roth. Das Guvacin zeigt neutrale Reaction, liefert jedoch mit Säuren gut krystallisirende Salze. Es ist eine secundäre Base. Wird das Guvacin in methylalkoholischer Lösung mit Natrium und methylschwefelsaurem Kalium auf 150° C. erhitzt, so geht es in Methylguvacin: $C^6H^8O^2.N.CH^3$, welches mit Arecaïn identisch ist, über. Bei der Destillation mit Zinkstaub liefert das Guvacin β-Picolin: $C^5H^4(CH^3)N$.

Arecaïn: $C^7H^{11}NO^2 + H^2O$, bildet farblose, luftbeständige, neutral reagirende Krystalle (aus Alkohol von 60 Proc.). Sie sind leicht löslich in Wasser und in verdünntem Alkohol, fast unlöslich in absolutem Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol. Wasserfrei schmilzt es unter Aufschäumen bei 213° C. Das Arecaïn bildet leicht lösliche, sauer reagirende Salze. Es ist, ebenso wie das Arecaïdin und Guvacin, physiologisch unwirksam.

Pauçin: $C^{27}H^{39}N^5O^5 + 6^1/_2H^2O$, wird ein Alkaloid genannt, welches in den Pauçonnüssen, den Früchten der im Congogebiet vorkommenden

Pentaclethra macrophylla, vorkommt. Das Pauçin, dessen Darstellungsweise nicht veröffentlicht ist, bildet gelbe, bei 126° C. schmelzende Blättchen, welche in Aether und in Chloroform nicht löslich sind. Es lässt sich aus heissem Wasser und heissem Weingeist umkrystallisiren, indessen tritt dabei unter Grünfärbung Zersetzung ein. Die Lösung des Alkaloids in Natronlauge färbt sich rasch braunroth. Das Pauçinchlorhydrat: $C^{27}H^{39}N^5O^5$, $2\,HCl + 6\,H^2O$, bildet weisse, bei 246° C. schmelzende, wetzsteinartige Nadeln, deren Lösung durch Eisenchlorid grün gefärbt wird. Beim Erhitzen mit starker Salzsäure auf 150° C., sowie beim Kochen mit Kalilauge wird Dimethylamin abgespalten (E. Merck).

Sinapin: $C^{16}H^{25}NO^6$ oder $N\begin{cases}C^2H^4O\,.\,C^{11}H^{11}O^4\\(CH^3)^3\\OH\end{cases}$. Das Sinapin findet sich als saures Sulfat: $C^{16}H^{24}NO^5$, $HSO^4 + 2\,H^2O$, in den Samen von *Sinapis nigra* und, wie es scheint, auch von *Turritis glabra* (Henry und Garot, Gadamer). Dasselbe ist dagegen nicht präexistirend in dem Samen des weissen Senfs, *Sinapis alba*, enthalten (Gadamer), sondern tritt erst auf als Zersetzungsproduct des darin enthaltenen Glycosids Sinalbin: $C^{30}H^{42}N^2S^2O^{15}$ (siehe dort).

Zur Darstellung des Sinapins wird fein gepulverter, entölter, schwarzer Senf mit siedendem Alkohol von 85 Proc. extrahirt, die Auszüge heiss colirt und der Rückstand heiss abgepresst. Nachdem sich diese Auszüge beim Erkalten geklärt haben, filtrirt man sie, befreit dann die Flüssigkeit durch Destillation von Alkohol und stellt den von der darauf schwimmenden Oelschicht befreiten Destillationsrückstand, nach Zusatz von etwas Rhodankaliumlösung, zur Krystallisation bei Seite. Die nach etwa achttägigem Stehen ausgeschiedenen Krystalle werden von der dickflüssigen Mutterlauge möglichst befreit, nach dem Anfeuchten mit Alkohol gepresst und endlich aus siedendem Alkohol unter Anwendung von etwas Thierkohle umkrystallisirt.

Im freien Zustande ist das Sinapin wegen seiner leichten Zersetzbarkeit nicht rein zu erhalten. Die Salze desselben, von denen das Rhodanid, Bromid, Jodid, Sulfat und Nitrat gut krystallisiren, sind ungefärbt; sie sind beständiger als die freie Base. Ihre Lösung färbt sich auf Zusatz von Aetzalkalien, in Folge der Abscheidung der freien Base, sofort gelb.

Das rhodanwasserstoffsaure Sinapin: $C^{16}H^{24}NO^5$, $CNS + H^2O$, bildet farblose, geruchlose, glänzende, sternförmig gruppirte oder zu Warzen vereinigte, feine Prismen, welche bitteren Geschmack besitzen und bei 178° C. schmelzen. In Wasser und in Alkohol ist es, besonders in der Wärme, leicht löslich, unlöslich dagegen in Aether und Schwefelkohlenstoff. Die Lösungen werden durch Eisenoxydsalze roth gefärbt. Die wässerige Lösung des rhodanwasserstoffsauren Sinapins, ebenso wie die der freien Base, wird durch Kochen mit Aetzalkalien zersetzt, indem sich Cholin: $C^5H^{15}NO^2$ (Sinkalin, siehe S. 710), und Sinapinsäure: $C^{11}H^{12}O^5$, bildet (v. Babo, Hirschbrunn):

$$C^{16}H^{25}NO^6 + H^2O = C^5H^{15}NO^2 + C^{11}H^{12}O^5.$$

Die Sinapinsäure bildet kleine, farblose, bei 191 bis 192° C. schmelzende Krystalle, die sich schwer in Wasser, leicht in siedendem Alkohol, nicht in Aether lösen. Sie ist eine einbasische und zweiatomige Säure. Beim Schmelzen mit Kalihydrat scheint Pyrogallol gebildet zu werden. Bei der Oxydation geht die Acetylverbindung der Sinapinsäure in Acetyl-Syringasäure über, aus welcher durch Verseifung mit Barytwasser die Syringasäure, Dimethylgallussäure: $C^6H^2(OH)(O.CH^3)^2—CO.OH$, (s. Syringin) erhalten werden kann. Die Sinapinsäure ist daher als Dimethyl-Pyrogallol-Acrylsäure: $C^6H^2(OH)(O.CH^3)^2—CH=CH—CO.OH$, anzusehen (Gadamer).

Senecionin und Senecin sind zwei, bisher wenig bekannte Alkaloide, welche in *Senecio vulgaris* in geringer Menge vorkommen sollen. Zur Darstellung dieser Basen wird das mit Ammoniak durchfeuchtete Pflanzenpulver mit Chloroform erschöpft, die Chloroformlösung mit stark verdünnter Schwefelsäure ausgeschüttelt, letztere Lösung wieder mit Ammoniak alkalisch gemacht und von Neuem mit Chloroform ausgeschüttelt. Der nach dem Abdestilliren des Chloroforms verbleibende Rückstand wird mit Alkohol von 80 Proc. in der Kälte behandelt und das Ungelöste aus heissem absolutem Alkohol umkrystallisirt. Hierbei scheidet sich das Senecionin aus, während das Senecin in den Mutterlaugen verbleibt. Zur Gewinnung des Senecins werden die eingedampften Mutterlaugen mit Aether extrahirt und das Gelöste, behufs weiterer Reinigung, in das Tartrat übergeführt (Grandval, Lajoux).

Das Senecionin: $C^{16}H^{25}NO^6$(?), bildet rhombische Tafeln, die sich wenig in Aether und in Alkohol (0,64 : 100), leicht in Chloroform lösen. Aus einer verdünnten Lösung von Eisenchlorid und Ferricyankalium scheidet Senecionin Berlinerblau ab. Seine Salze sind nicht krystallisirbar.

Das Senecin ist in Aether leicht löslich und krystallisirt daraus in Schuppen. Concentrirte Schwefelsäure wird durch Senecin zunächst gelb, dann rothbraun gefärbt; Salpetersäure färbt sich violett; Vanadinschwefelsäure violettbraun.

Chrysanthemin: $C^{14}H^{28}N^2O^3$, kommt in den Blüthen von *Chrysanthemum cinerariaefolium* (Insectenpulver) vor. Zur Darstellung desselben wird das Insectenpulver mit heissem Wasser ausgezogen, der genügend concentrirte Auszug mit Bleiacetat und Bleiessig ausgefällt, das Filtrat durch H^2S von Blei befreit und die Essigsäure durch Eindampfen mit verdünnter Schwefelsäure entfernt. Aus der mit Thierkohle entfärbten Flüssigkeit wird hierauf das Alkaloid durch Kaliumwismuthjodid ausgefällt, der rothe Niederschlag ausgewaschen, in Wasser suspendirt und mit H^2S zerlegt. Die so erhaltene Alkaloidlösung wird, nach dem Filtriren, alsdann von Jodwasserstoff durch Eindampfen und Behandeln mit Bleicarbonat, darauf mit Silberoxyd befreit und schliesslich im Vacuum verdunstet. Das Chrysanthemin bildet eine syrupartige, über Schwefelsäure krystallinisch erstarrende, alkalisch reagirende, optisch inactive Masse, welche leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether und Chloroform ist. Dasselbe ist nicht giftig. Seine Salze, von denen saure und neutrale existiren, sind krystallisirbar, jedoch leicht in Wasser löslich.

Durch Oxydationsmittel wird das Chrysanthemin in zerfliessliches Oxychrysanthemin: $C^{14}H^{26}N^2O^3$, verwandelt. Durch Erhitzen mit starker Kalilauge wird das Chrysanthemin gespalten in Trimethylamin, Piperidincarbonsäure: $C^5H^{10}N.CO.OH$, CO^2, und γ-Oxybuttersäure (s. S. 514); Oxychrysanthemin liefert unter diesen Bedingungen dieselben Verbindungen, nur tritt an Stelle der γ-Oxybuttersäure Bernsteinsäure auf. Beim Kochen mit Säuren wird das Chrysanthemin nicht verändert. Beim Erhitzen mit starker Jodwasserstoffsäure auf 150° C. werden CH^3J, C^2H^5J, Tetramethylammoniumjodid: $N(CH^3)^4J$, und Methylpiperidincarbonsäure: $C^5H^9(CH^3)N.CO.OH$, gebildet (F. M. Zuco).

Opiumbasen.

Das Opium, der an der Luft eingetrocknete Milchsaft von *Papaver somniferum*, enthält neben zwei indifferenten Verbindungen, dem Meconoisin: $C^8H^{10}O^2$, und dem Meconin: $C^{10}H^{10}O^4$, eine sehr grosse Anzahl von Alka-

loiden, welche zum grösseren Theil an Meconsäure und an Schwefelsäure gebunden sind. Von diesen Opiumbasen sind bisher näher bekannt geworden: Hydrocotarnin, Morphin, Oxydimorphin (Pseudomorphin), Codeïn, Thebaïn, Thebenin, Laudanin, Codamin, Protopin, Papaverin, Cryptopin, Meconidin, Laudanosin, Rhoeadin, Rhoeagenin, Narcotin, Narceïn, Lanthopin, Tritopin, Xanthalin (?) und Gnoscopin (?). Von vorstehenden Alkaloiden ist das Morphin stets in grösster Menge (10 bis 14 Proc.) in dem Opium enthalten. Die Menge des vorhandenen Narcotins schwankt zwischen 4 und 8 Proc., die des Papaverins zwischen 0,5 und 1 Proc., die des Codeïns zwischen 0,2 und 0,8 Proc., die des Thebaïns zwischen 0,2 und 0,5 Proc. und die des Narceïns zwischen 0,1 und 0,4 Proc. Die übrigen Basen, welche nicht immer in allen Opiumsorten vorkommen, sind noch in wesentlich geringerer Menge vorhanden, so dass ihre Gewinnung nur da möglich ist, wo sich allmälig grosse Mengen von Mutterlaugen von der Morphindarstellung ansammeln. Ausser obigen Bestandtheilen sind in dem Opium noch enhalten wechselnde Mengen von Extractivstoffen, Fett, Wachs, kautschukartiger Substanz, Harz, Pflanzenschleim, Pflanzeneiweiss, Farbstoff, anorganischen Salzen und Spuren von Zucker. Die giftigste und wirksamste der Opiumbasen ist das Thebaïn, dann folgen das Narceïn, das Papaverin, das Codeïn und das Morphin.

Morphin: $C^{17}H^{19}NO^3 + H^2O$ oder $C^{17}H^{17}NO(OH)^2 + H^2O$.

Moleculargewicht: 303.

(In 100 Theilen, C: 67,33; H: 6,27; N: 4,62; O: 15,84; H^2O: 5,94.)

Syn.: *Morphinum*, *Morphinum purum*, Morphium.

Geschichtliches. Im unreinen Zustande war das Morphin als krystallinische Ausscheidung aus Opiumpräparaten bereits im 17. Jahrhundert unter dem Namen *Magisterium Opii* bekannt. Im nahezu reinen Zustande wurde dasselbe fast gleichzeitig von Derosne, Seguin und Sertürner in den Jahren 1803 bis 1805 dargestellt. Letzterer, Apotheker in Einbeck, entdeckte im Jahre 1805, ohne von den Arbeiten Derosne's und Seguin's Kenntniss zu haben, nicht allein die dem Opium eigenthümliche Säure, die Meconsäure, sondern auch eine darin befindliche krystallinische Substanz, deren alkalische Reaction er im Jahre 1806 erkannte. Eine nähere Charakterisirung des Morphins lieferte Sertürner erst am Ende des Jahres 1816 in einer Abhandlung „über das Morphium, die neue salzfähige Grundlage und die Meconsäure als Hauptbestandtheile des Opiums", worin er dasselbe als eine alkalische, salzfähige, dem Ammoniak zunächst sich anschliessende Grundlage kennzeichnete. Die Zusammensetzung des Morphins ermittelten 1823 Dumas und Pelletier. Mit der Erforschung der Constitution des Morphins beschäftigten sich Vongerichten, Hesse, Knorr u. A.

Vorkommen. Wie bereits erwähnt, bildet das Morphin die Hauptmenge der basischen Bestandtheile des Opiums. Ausser in dem Milchsaft der Kapseln der weiss-, roth-, blau- und lilablühenden Spielarten von *Papaver somniferum* kommt es auch in allen anderen Theilen dieser Pflanze, z. B. in den Blättern, Stengeln und Samen, und zwar am reichlichsten unmittelbar vor der Reife, vor. In dem Maasse, wie der Reifungsprocess der Mohnpflanze vorschreitet, verschwindet auch der darin enthaltene Milchsaft und mit diesem auch der Gehalt an Morphin, so dass die reifen Mohnköpfe kaum noch Morphin enthalten. Der Morphingehalt des Opiums ist je nach dessen Herkunft ein sehr verschiedener. Das zu pharmaceutischen Zwecken ver-

wendete kleinasiatische Opium (Smyrnaer, constantinopolitanisches Opium) enthält 10 bis 17 Proc. Morphin, das persische 1 bis 10 Proc., das ostindische 7 bis 10 Proc., das ägyptische 6 bis 8 Proc., das algierische 7 bis 11,5 Proc., das deutsche bis 22 Proc. Ob sich das Morphin auch in den Blättern und den Kapseln von *Papaver orientale* (Petit) und von *Argemone mexicana* (Charbonnier, Peckolt) findet, ist noch zweifelhaft. *Papaver Rhoeas* enthält kein Morphin (Hesse), ebensowenig kommt dasselbe in *Eschscholtzia californica* vor (E. Schmidt). Die von Bardet und Adrian für Morphin angesprochene Eschscholtziabase ist Protopin.

Darstellung. Die Darstellung der Opiumalkaloide geschieht nur in chemischen Fabriken, und zwar gewöhnlich nach dem nachstehenden, von Robertson angegebenen und von Gregory und von Anderson verbesserten und weiter vervollständigten Verfahren. Nach Letzterem erschöpft man behufs Gewinnung der wichtigeren Opiumbasen das zerschnittene Opium mit warmem Wasser, versetzt den geklärten Auszug mit Chlorcalciumlösung, filtrirt das ausgeschiedene meconsaure Calcium ab und dampft das Filtrat, welches die Opiumalkaloide in Gestalt von salzsauren Salzen enthält, zur Consistenz eines dünnen Syrups ein. Ueberlässt man letzteren an einem kühlen Ort einige Tage der Ruhe, so erstarrt er zu einem im Wesentlichen aus salzsaurem Morphin und Codeïn bestehenden Krystallbrei. Der nach dem Abpressen verbleibende krystallinische Rückstand dient zur Darstellung der letzteren beiden Basen, die schwarzbraune Mutterlauge dagegen zur Gewinnung der übrigen Opiumalkaloide. Das Gemisch aus Morphin- und Codeïnhydrochlorid wird zu diesem Zweck zunächst durch Umkrystallisation aus Wasser unter Anwendung von etwas Thierkohle gereinigt und die Lösung beider Salze alsdann mit Ammoniak im Ueberschuss versetzt, wodurch das Morphin gefällt wird, das Codeïn dagegen in Lösung bleibt. Das Morphin wird hierauf gesammelt, mit kaltem Wasser gewaschen und endlich wiederholt aus siedendem Alkohol umkrystallisirt. Ueber die Gewinnung des Codeïns siehe dort.

Die von dem salzsauren Morphin und Codeïn abgepresste Mutterlauge enthält einen Theil des Narcotins (der grössere Theil letzterer Base verbleibt in den Opiumrückständen), sowie das Thebaïn, das Papaverin, das Narceïn, das Meconin und die selteneren Opiumalkaloide. Um die wichtigeren dieser Verbindungen (Narcotin, Thebaïn, Papaverin und Narceïn) zu gewinnen, verdünnt man jene Mutterlauge mit Wasser, filtrirt das ausgeschiedene Harz ab und fügt alsdann so viel Ammoniak zu, als hierdurch noch ein Niederschlag entsteht. In letzterem (A) befindet sich das Narcotin, das Thebaïn und der grössere Theil des Papaverins, im Filtrat davon (B) das Narceïn, etwas Papaverin und das Meconin. Zur Trennung ersterer Basen rührt man den Niederschlag (A) mit concentrirter Kalilauge zu einem dünnen Brei an, fügt nach einiger Zeit Wasser zu, filtrirt das ungelöst gebliebene Narcotin ab und krystallisirt es nach dem Auswaschen mit Wasser wiederholt aus siedendem Alkohol um. Die vom Narcotin abfiltrirte alkalische Flüssigkeit wird zur Gewinnung von Thebaïn und Papaverin mit Essigsäure neutralisirt und mit Basisch-Bleiacetat versetzt; hierdurch wird das Papaverin im Verein mit etwas Narcotin, welches sich in der alkalischen Flüssigkeit gelöst hat, und etwas Harz gefällt, nicht dagegen das Thebaïn. Zur Gewinnung des Papaverins wird der erhaltene Bleiniederschlag mit Alkohol ausgekocht, die erzielte Lösung verdunstet und in dem Rückstand Papaverin und Narcotin durch Ueberführung in Oxalate (vergl. Papaverin) von einander getrennt. Behufs Gewinnung des durch Bleiessig nicht gefällten Thebaïns befreit man die Flüssigkeit zunächst durch Zusatz von verdünnter Schwefelsäure von

Blei, fällt alsdann die Base aus der filtrirten Flüssigkeit durch Ammoniak aus und reinigt sie durch Ueberführung in das Tartrat (s. Thebaïn).

Die Flüssigkeit (B), welche von dem durch Ammoniak erzeugten Niederschlag (A) getrennt wurde, dient besonders zur Gewinnung von Narceïn. Zu diesem Zweck versetzt man sie mit einer Lösung von Bleiacetat, filtrirt den entstandenen schmutzigbraunen Niederschlag ab, entfernt aus dem Filtrat das überschüssig zugesetzte Bleiacetat durch verdünnte Schwefelsäure, übersättigt nach abermaliger Filtration mit Ammoniak und überlässt das klare Liquidum bei mässiger Wärme der Verdunstung. Hat die Flüssigkeit eine solche Concentration erreicht, dass sich auf der Oberfläche ein Krystallhäutchen bildet, so stellt man dieselbe einige Tage lang an einen kühlen Ort bei Seite, sammelt hierauf die ausgeschiedenen Narceïnkrystalle, wäscht sie mit kaltem Wasser und reinigt sie durch Umkrystallisation aus kochendem Wasser unter Zusatz von etwas Thierkohle. Der durch Eindampfen concentrirten Mutterlauge des Narceïns kann das in derselben noch enthaltene Papaverin und Meconin durch Ausschütteln mit Aether, worin das Narceïn unlöslich ist, entzogen werden. Die Scheidung von Papaverin und Meconin lässt sich nach dem Abdestilliren des Aethers leicht durch verdünnte Salzsäure bewirken, da letztere nur das Papaverin, nicht dagegen das Meconin auflöst.

Zur Darstellung der übrigen, in dem Opium nur in sehr geringen Mengen enthaltenen Basen dient besonders die Mutterlauge von der Narceïndarstellung. Die Isolirung derselben ist mit erheblichen technischen Schwierigkeiten verknüpft, Schwierigkeiten, die nur dann überwunden werden können, wenn sehr grosse Mengen derartiger Mutterlaugen zu Gebote stehen (vergl. Hesse, Ann. d. Chem., Supplem. 8, S. 271 u. f. und Bd. 153, S. 47 u. f.).

Ueber die Trennung der wichtigsten Opiumalkaloide: Morphin, Narcotin, Codeïn, Narceïn, Thebaïn und Papaverin, vergl. auch P. C. Plugge, Archiv der Pharmacie 1887, S. 343 u. f.

Eigenschaften. Das Morphin krystallisirt mit 1 Mol. Wasser in farblosen, durchscheinenden, glänzenden Nadeln oder kurzen rhombischen Prismen, welche bei 40° C. sich nicht verändern, sondern erst bei 110° C. ihr Krystallwasser verlieren [1]). Bei weiterer vorsichtiger Erhitzung schmelzen die Krystalle ohne Zersetzung gegen 230° C.; über 230° C., sowie bei raschem Erhitzen findet Zersetzung statt. Bei 15° C. löst es sich in Wasser im Verhältniss von etwa 1 : 5000, bei 100° C. von etwa 1 : 500 zu einer bitter schmeckenden, giftig wirkenden, alkalisch reagirenden Flüssigkeit. Die wässerige Lösung des Morphins und die seiner Salze drehen den polarisirten Lichtstrahl nach links. Alkohol von 90 bis 91 Proc. löst in der Kälte $^1/_{100}$, bei Siedehitze $^1/_{36}$, absoluter Alkohol in der Kälte $^1/_{50}$, bei Siedehitze $^1/_{13}$ seines Gewichtes an Morphin. In Aether (1 : 1250), Essigäther (1 : 1665) und in Benzol ist es im krystallisirten oder im krystallinischen Zustande fast unlöslich; im amorphen, frisch gefällten Zustande wird es in geringer Menge davon gelöst. An officinellem Chloroform erfordert es weit über 100 Thle. zur Lösung und noch mehr an Amylalkohol. Aetzammoniak von 10 Proc. (etwa 1 : 100), ätzende Alkalien und alkalische Erden (Kalkwasser etwa 1 : 80) lösen das Morphin reichlich auf; in Folge einer Aufnahme von Sauerstoff erleidet die Base jedoch in diesen Lösungen unter Braunfärbung sehr bald eine Veränderung. Durch Chlorammonium wird sie aus diesen Lösungen wieder abgeschieden.

[1]) Der Gewichtsverlust des lufttrockenen Morphins beim Trocknen bei 110 bis 120° C. beträgt gewöhnlich etwas mehr, als 1 Mol. H^2O (5,94 Proc.) entsprechen würde: 6,2 bis 6,3 Proc.

Reine concentrirte Schwefelsäure löst das Morphin ohne Färbung auf; überlässt man diese Lösung bei gewöhnlicher Temperatur 12 bis 24 Stunden sich selbst, so zeigt sie gegen gewisse Agentien ein anderes Verhalten, als im frisch dargestellten Zustande. Fügt man nämlich derselben eine Spur Salpetersäure oder Kaliumnitrat zu, so färbt sich die Flüssigkeit intensiv blutroth (noch bei $^1/_{50}$ mg). Die gleiche Veränderung (Bildung von Apomorphin) erleidet das Morphin, wenn es mit concentrirter Schwefelsäure eine halbe Stunde lang auf 100° C. oder einige Minuten lang auf 150° C. erhitzt wird (Husemann). Trägt man eine Mischung von Morphin oder Morphinsalz mit Rohrzucker (etwa 1 : 4) in concentrirte Schwefelsäure ein, so färbt sich letztere roth (noch bei $^1/_{10}$ mg [1]); auf Zusatz eines Tropfens Bromwasser wird die Färbung noch intensiver. Die gleiche Reaction tritt allmälig ein, wenn man das Morphin in concentrirter Schwefelsäure löst und in diese Lösung einige Körnchen gepulverten Zuckers, etwa die Hälfte von der Menge des Morphins, hineinstreut (Schneider, Weppen). Streut man in die Lösung des Morphins in concentrirter Schwefelsäure eine geringe Menge Basisch-Wismuthnitrat, so tritt sofort eine schwarzbraune Färbung auf (Flückiger).

Beim mehrstündigen Erhitzen von 1 Thl. Morphin, 2 Thln. Oxalsäure und 1,5 Thln. rauchender Schwefelsäure auf 115 bis 120° C. und Waschen des Reactionsproductes mit Wasser entsteht ein amorpher, in kaltem Wasser wenig löslicher Körper: $C^{28}H^{34}N^2O^8$. Wird derselbe in Aetzalkalien gelöst und die Lösung der Luft ausgesetzt, so erfolgt die Bildung von Morphinblau: $C^{26}H^{22}N^2O^4 + H^2O$, welches durch Säuren ausgefällt werden kann. Aus Chloroform scheidet es sich in vierseitigen Prismen aus, welche im durchfallenden Licht roth, im auffallenden Licht blau erscheinen. In Wasser sind diese Krystalle unlöslich, in Alkohol wenig, in Chloroform und Aether leicht löslich. Codeïn liefert eine ähnliche Verbindung (Chastaing, Barillot).

Froehde'sches Reagens (s. S. 1368) löst das Morphin mit schön violetter Farbe; allmälig geht die Färbung in Blau, dann in schmutziges Grün, darauf in Gelb und zuletzt in Blassrosa über. Die Blaufärbung tritt besonders dann sehr intensiv und beständig auf, wenn man ein Froehde'sches Reagens anwendet, welches in 1 ccm Schwefelsäure 0,05 g Ammoniummolybdat gelöst enthält. Diese Reaction ist von solcher Empfindlichkeit, dass sie noch die Erkennung von $^1/_{200}$ mg Morphin ermöglicht. Wird das Morphin mit wenig concentrirter Schwefelsäure zunächst eine bis zwei Minuten lang auf dem Wasserbade erwärmt und diese Lösung alsdann mit einem Tropfen Froehde'schem Reagens versetzt, so tritt eine intensiv grüne Färbung ein. Das charakteristische Verhalten des Morphins gegen Wismuthnitrat und gegen Molybdänsäure (Froehde's Reagens) ist zurückzuführen auf das starke Reductionsvermögen, welches das Morphin unter Mitwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf die Oxyde gewisser Metalle ausübt. Zu letzterem zählt auch das Silberoxyd, sowie die Säuren des Titans, Wolframs, Zinns und Vanadins. Die Farbenerscheinungen, welche Titansäure oder Vanadinsäure enthaltende Schwefelsäure hervorruft, sind denen ähnlich, die durch Froehde's Reagens veranlasst werden.

Wird eine geringe Menge Morphin mit 1 bis 1,5 ccm rauchender Salzsäure und wenigen Tropfen concentrirter Schwefelsäure im Wasserbade eingedampft, so tritt eine purpurrothe Färbung auf. Fügt man nach dem Verdampfen der Salzsäure von Neuem eine geringe Menge davon zu und hierauf Natriumbicarbonatlösung bis zur neutralen oder schwach alkalischen Reaction,

[1]) Diese Reaction kann zur Erkennung der Morphiumpulver, bezüglich deren Unterscheidung von Calomelpulvern dienen; Morphiumpulver werden beim Betupfen mit concentrirter Schwefelsäure roth gefärbt.

so tritt nach weiterem vorsichtigem (mit Hülfe eines dünnen Glasstabes) Zusatz einer kleinen Menge alkoholischer Jodlösung eine smaragdgrüne Färbung ein. Schüttelt man schliesslich diese Mischung kräftig mit Aether, so nimmt letzterer eine purpurrothe Färbung an. Diese von Pellagri angegebene Reaction beruht auf der Bildung von Apomorphin.

Verreibt man eine kleine Menge Morphin in einem Porcellanschälchen mit etwas Formaldehyd-Schwefelsäure (3 ccm reine Schwefelsäure, zwei bis drei Tropfen officineller Formaldehydlösung), so tritt zunächst eine purpurrothe, dann violette und schliesslich eine blaue Färbung auf (Marquis).

Verreibt man in einem Porcellanschälchen eine geringe Menge Morphin (etwa 1 mg) mit acht Tropfen concentrirter reiner Schwefelsäure, fügt ein kleines Körnchen arsensaures Kalium zu und erwärmt dann, nach abermaligem Verreiben, auf einer kleinen Flamme bis zum beginnenden Entweichen von Säuredämpfen, so entsteht eine schön blauviolette Färbung, die bei weiterem Erwärmen dunkel braunroth wird. Bei vorsichtigem Verdünnen mit Wasser entsteht eine röthliche Färbung, welche bei weiterem Wasserzusatz grün wird. Schüttelt man hierauf diese Flüssigkeit in einem Reagensglas mit Chloroform, so färbt sich letzteres schön violett (Donath).

Concentrirte Salpetersäure löst das Morphin mit blutrother, allmälig in Gelb übergehender Farbe. Die gelb gewordene Lösung erleidet weder durch Zinnchlorür noch durch Schwefelammonium eine Violettfärbung: Unterschied vom Brucin —. Salpetrige Säure führt in Wasser suspendirtes Morphin in gelbrothes, krystallinisches Nitrosomorphin: $C^{17}H^{18}(NO)NO^3 + H^2O$, über. Wird dieses mit Wasser gekocht, so verwandelt es sich in ein weisses, krystallinisches, früher als Oxymorphin bezeichnetes Pulver. Letztere Verbindung ist jedoch identisch mit dem im Nachstehenden beschriebenen Oxydimorphin.

Verdünnte Salpetersäure soll bei 100° C. nach Chastaing das Morphin in eine schwer krystallisirbare, vierbasische Säure: $C^{10}H^9NO^9$ (?), verwandeln, die durch Erhitzen mit concentrirter Salpetersäure auf 100° C. in Pikrinsäure übergeht.

Durch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 140 bis 150° C. wird das Morphin unter Abspaltung von Wasser in Apomorphin: $C^{17}H^{17}NO^2$, übergeführt. Die gleiche Verbindung wird gebildet, wenn das Alkaloid mit concentrirter Chlorzinklösung erhitzt wird, oder wenn Morphin längere Zeit mit concentrirter Schwefelsäure in Berührung bleibt (s. oben). Durch Einwirkung von Chlor und Brom auf Morphin, welches in Wasser suspendirt ist, scheinen unter Gelbfärbung Substitutionsproducte gebildet zu werden. Verdünnte Chlorkalklösung ruft in Morphinlösungen eine gelbrothe Färbung hervor, wogegen durch gleichzeitige Einwirkung von Chlorkalk und Salzsäure grünlichweisse Flocken eines chlorhaltigen Products: $C^{17}H^{16}Cl^3NO^{10}$ (?), abgeschieden werden (Mayer). Bromwasser erzeugt in der wässerigen Lösung von salzsaurem Morphin einen gelben Niederschlag. Durch Einwirkung von Brom auf Morphin, welches in Chloroform gelöst ist, erhielt Causse gelbe, unschmelzbare Krystalle von β-Tetrabrommorphinhydrobromid: $C^{17}H^{15}Br^4NO^3$, HBr; das damit isomere, farblose α-Bromid vom Schmelzp. 218° C. soll beim Erwärmen einer Lösung des Morphins in Bromwasserstoffsäure mit Brom gebildet werden. Beim Zusammenreiben von 2 Thln. Morphin mit 1 Thl. Jod bildet sich eine rothbraune, in Alkohol lösliche Masse: $(C^{17}H^{19}NO^3)^2J^3$, welche sich beim Verdunsten ihrer alkoholischen Lösung blätterig-krystallinisch abscheidet (Bauer). Der kermesbraune Niederschlag, welcher durch Jod-Jodkalium in der wässerigen Lösung von Morphinsalzen erzeugt wird, besteht aus einem Perjodid der Formel $C^{17}H^{19}NO^3J^3$. HJ (Jörgensen). Aus einer Lösung von Jodsäure oder einer mit verdünnter

Schwefelsäure angesäuerten Lösung von reinem, jodkaliumfreiem, jodsaurem Kalium macht das Morphin und seine Salze noch in einer Verdünnung von 1 : 5000 Jod frei [1]); letzteres färbt die Flüssigkeit gelb und kann ferner durch Schütteln mit Chloroform oder Schwefelkohlenstoff, sowie durch Zusatz von Stärkekleister weiter nachgewiesen werden. Dieses Verhalten des Morphins gegen Jodsäurelösung (Serullas) ist für dasselbe, vorausgesetzt, dass nicht andere reducirende Körper vorhanden sind, sehr charakteristisch, da nur wenige andere Alkaloide (z. B. Hydrastin) diese Eigenschaft besitzen (vergl. Ptomaïne).

Die wässerige, möglichst neutrale Lösung der Morphinsalze wird durch vorsichtigen Zusatz von verdünnter, neutraler Eisenchloridlösung blau gefärbt (Robinet, Pelletier). Die Reinheit der Blaufärbung ist abhängig von der Menge der zugefügten Eisenchloridlösung, der Menge des vorhandenen Morphinsalzes (mindestens $^1/_{600}$ der Lösung) und der Reinheit des letzteren. Ein Theil des Eisenchlorids wird hierbei zu Eisenchlorür reducirt. Auch auf Silber- und Goldsalzlösungen übt das Morphin unter Abscheidung der betreffenden Metalle eine reducirende Wirkung aus.

Bringt man Morphin und seine Salze mit Ferricyankaliumlösung zusammen, so wird letzteres, besonders bei Gegenwart von Kali- oder Natronhydrat, zum Theil in Ferrocyankalium, das Morphin in Oxydimorphin: $C^{34}H^{36}N^2O^6$, verwandelt. Löst man daher ein Körnchen Ferricyankalium in verdünnter Eisenchloridlösung auf und fügt der gelbbraunen Lösung ein Morphiumsalz zu, so erfolgt alsbald die Abscheidung eines blauen Niederschlages.

Das Oxydimorphin wird auch gebildet bei der vorsichtigen Oxydation des Morphins mit Kaliumpermanganat oder mit Kupferoxydammoniak, beim Erwärmen einer wässerigen Lösung von salzsaurem Morphin mit einer äquivalenten Menge von salpetrigsaurem Silber auf 60° C., bei längerem Stehen einer Lösung von salzsaurem Morphin in Bittermandelwasser im Licht, sowie bei der Einwirkung des atmosphärischen Sauerstoffes auf eine Lösung von Morphin in Ammoniak. Durch stärkere Oxydationsmittel wird das Morphin vollständig zerstört, unter Bildung von Kohlensäure, Oxalsäure, Ammoniak, Methylamin etc.

Das Oxydimorphin: $C^{34}H^{36}N^2O^6$ (Pseudomorphin), ist ein weisses, krystallinisches Pulver, welches in Wasser, Alkohol, Aether und Chloroform fast unlöslich ist. Aus seinen Salzlösungen, welche linksdrehend sind, wird es durch Aetzalkalien als feines, weisses, in einem Ueberschuss des Fällungsmittels lösliches Pulver abgeschieden, welches im lufttrockenen Zustande 3 Mol. Krystallwasser enthält. Es ist nicht giftig. Durch nascirenden Wasserstoff wird Oxydimorphin nicht wieder in Morphin verwandelt.

Zur Darstellung des Oxydimorphins verfährt man nach Flückiger in folgender Weise: Die Auflösung von 3 g Morphin in etwas überschüssiger Essigsäure wird mit Wasser auf 150 ccm verdünnt, alsdann mit Natriumbicarbonat übersättigt und die klare Flüssigkeit hierauf allmälig mit der Lösung von 1 g Kaliumpermanganat in 100 ccm Wasser versetzt. Der entstandene Niederschlag wird nach einigen Stunden gesammelt, ausgewaschen, noch feucht mit Wasser übergossen, dem etwas Aetznatron zugesetzt ist, und die filtrirte Flüssigkeit mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Das sich ausscheidende schwefelsaure Oxydimorphin ist schliesslich aus heissem Wasser umzukrystallisiren.

Nach Polstorff kann das Oxydimorphin mit einer Ausbeute von etwa

[1]) Vielleicht unter gleichzeitiger Bildung von Oxydimorphin: $C^{34}H^{36}N^2O^6$. Das angewendete Reagens werde zuvor mit Stärkelösung auf die vollständige Abwesenheit von Jod geprüft.

60 Proc. in folgender Weise dargestellt werden. Fein zerriebenes Morphin werde mit Wasser übergossen, mit einer der Gleichung:

$$2C^{17}H^{19}NO^3 + 2KOH + 2K^3Fe(CN)^6 = 2H^2O + 2K^4Fe(CN)^6 + C^{34}H^{36}N^2O^6,$$

entsprechenden Menge Kalilauge versetzt, durch Erwärmen gelöst und nach dem Erkalten eine Lösung von Ferricyankalium in berechneter Menge zugefügt. Es ist zweckmässig, während der Operation CO^2 durch die Mischung zu leiten. Der entstandene gelbliche Niederschlag werde abfiltrirt, mit Wasser und dann mit Alkohol gewaschen, zur Entfernung der letzten Reste von Ferrocyanverbindungen mit Wasser, dem einige Tropfen Natriumbicarbonatlösung zugesetzt sind, gekocht und das zurückbleibende weissliche Pulver in Salzsäure gelöst. Die filtrirte Lösung werde mit Ammoniak im Ueberschuss (bis zur vollständigen Klärung) versetzt und hierauf anhaltend im Wasserbade erwärmt, wobei sich das Oxydimorphin als schweres, krystallinisches Pulver ausscheidet.

Das Oxydimorphin zeigt gegen Jodsäure, sowie auch in manchen anderen Reactionen Aehnlichkeit mit dem Morphin. Durch neutrales Eisenchlorid werden Oxydimorphinlösungen blau gefärbt. Concentrirte Salpetersäure ruft eine blutrothe, concentrirte Schwefelsäure, namentlich beim gelinden Erwärmen, eine grüne Färbung hervor. Ein Gemisch aus gleichen Theilen Oxydimorphin und Zucker löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit blauer, allmälig in Grün übergehender Farbe. Wird Oxydimorphin in einem Porcellanschälchen mit etwa acht Tropfen einer Schwefelsäure übergossen, die auf 2 Thle. H^2SO^4 1 Thl. H^2O enthält, und unter Umschwenken auf einer kleinen Flamme bis zur beginnenden Entwickelung von Säuredämpfen erwärmt, so tritt eine blaugrüne Färbung auf. Verdünnt man hierauf vorsichtig mit Wasser, so zeigt sich eine rosenrothe und nach weiterem Zusatz von einem bis zwei Tropfen concentrirter Salpetersäure eine tief violette Färbung. Gegen Froehde'sches Reagens verhält sich Oxydimorphin wie das Morphin (siehe S. 1494) — Marmé, Donath —.

Durch Schmelzen mit Kalihydrat oder durch Erhitzen mit Natronkalk wird das Morphin unter Entwickelung von Methylamin und Bildung von Protocatechusäure, sowie anscheinend auch von geringen Mengen Pyridin- und Chinolinbasen vollständig zersetzt (Barth, Weidel). Wird Morphin mit 10 bis 15 Thln. alkoholischer Kalilauge von 20 Proc. vier bis sechs Stunden auf 180° C. erhitzt, so wird ein nicht basischer, leicht zersetzlicher Körper: $C^{17}H^{19}NO^5$ (Dioxymorphin?), und Methyl-Aethylamin: C^3H^9N, gebildet (Skraup). Erhitzt man Morphin mit der zehnfachen Menge Zinkstaub, so entweicht viel Ammoniak und Trimethylamin, gleichzeitig destillirt eine dicke, braune Flüssigkeit über, welche der Hauptmenge nach aus Phenanthren (s. S. 1137), Pyrrol (s. S. 1336), Pyridin und wahrscheinlich auch Chinolin besteht (Vongerichten, Schroetter).

Wird das Morphin mit Jodmethyl und etwas absolutem Alkohol im zugeschmolzenen Rohr einige Zeit auf 100° C. erhitzt, so scheidet sich beim Erkalten Morphinmethyljodid: $C^{17}H^{19}NO^3.CH^3J + H^2O$, in farblosen, glänzenden Nadeln, die in heissem Wasser leicht löslich sind, ab. Durch Einwirkung von feuchtem Silberoxyd wird daraus das wenig beständige, in Nadeln krystallisirende Morphinmethylhydroxyd: $C^{17}H^{19}NO^3.CH^3.OH + 5H^2O$, gebildet. Das Morphin ist nach diesem Verhalten als eine tertiäre Aminbase (vergl. S. 705) aufzufassen. Erwärmt man 1 Mol. Morphin mit alkoholischem Aetzkali (1 Mol. KOH) und 2 Mol. Jodmethyl, so entsteht unter lebhafter Reaction neben Jodkalium Codeïnmethyljodid: $C^{17}H^{18}(CH^3)NO^3 \cdot CH^3J$; wendet man nur 1 Mol. Jodmethyl an, so wird Codeïn: $C^{17}H^{18}(CH^3)NO^3$, gebildet (siehe dort).

Wird das Morphinmethyljodid mit der zehnfachen Menge Essigsäureanhydrid gekocht und nach Entfernung des Jods durch Silberacetat noch einige Stunden auf 180° C. erhitzt, so resultirt neben anderen Producten Diacetyl-Dioxyphenanthren: $C^{14}H^{8}(O.C^{2}H^{3}O)^{2}$, woraus durch Behandlung mit alkoholischem Ammoniak das bei 143° C. schmelzende Dioxyphenanthren: $C^{14}H^{10}O^{2}$, Morphol, gebildet wird (O. Fischer, Vongerichten, Knorr).

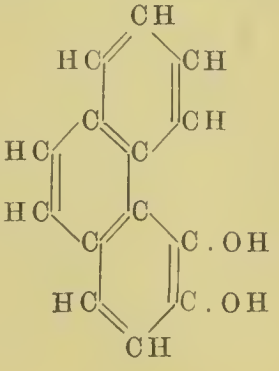
Acetylchlorid führt das Morphin in Diacetylmorphin: $C^{17}H^{17}(C^{2}H^{3}O)^{2}NO^{3}$, über, welches in farblosen, bei 171° C. schmelzenden Nadeln krystallisirt. Das Diacetylmorphin ist unter der Bezeichnung „Heroïn" arzneilich empfohlen. Wird dasselbe mit Wasser bis zur Lösung gekocht, so geht es in α-Acetylmorphin: $C^{17}H^{18}(C^{2}H^{3}O)NO^{3}$, über, welches leicht in Gestalt seines schwer löslichen Hydrochlorids: $C^{17}H^{18}(C^{2}H^{3}O)NO^{3}$, $HCl + 3H^{2}O$, abgeschieden werden kann. Das damit isomere β-Acetylmorphin: $C^{17}H^{18}(C^{2}H^{3}O)NO^{3}$, entsteht bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid (1 Mol.) auf Morphin (1 Mol.) als amorphe, in Aether lösliche Masse.

Benzoylchlorid verwandelt das Morphin in Dibenzoylmorphin: $C^{17}H^{17}(C^{7}H^{5}O)^{2}NO^{3}$, welches farblose, bei 188° C. schmelzende Nadeln bildet.

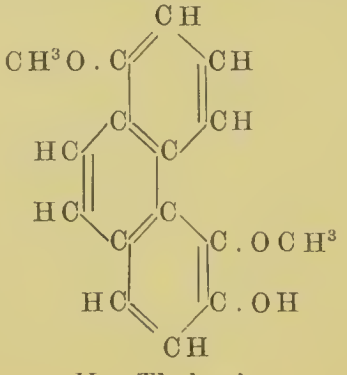
Das Morphin ist kein unmittelbares Derivat des Pyridins oder Chinolins, sondern vielmehr eine stickstoffhaltige, in Beziehung zu dem Morpholin: $C^{4}H^{9}NO$, und dem Phenanthren: $C^{14}H^{10}$, stehende Base. Nach Knorr und Freund sind Morphin und Thebaïn Abkömmlinge des Phenanthroparoxazins: $C^{17}H^{15}NO^{3}$. Von den drei Sauerstoffatomen des Morphins ist eins als Alkoholhydroxyl und eins als Phenolhydroxyl vorhanden. Das dritte Sauerstoffatom, welches nicht als OH-Gruppe im Molecül des Morphins enthalten ist, scheint sich in ätherartiger Bindung zu befinden.

Das Morpholin: $HN<\begin{matrix}CH^{2}—CH^{2}\\CH^{2}—CH^{2}\end{matrix}>O$, ist als Piperidin (s. S. 1485) anzusehen, in welchem eine CH^{2}-Gruppe durch O ersetzt ist. Dasselbe wird als eine sehr leicht flüchtige, piperidinartig riechende, bei 128 bis 130° C. siedende, starke Base erhalten, wenn man das Dioxäthylamin: $(CH^{2}.OH—CH^{2})^{2}NH$, zunächst mit der fünf- bis zehnfachen Menge Schwefelsäure von 70 Proc. acht Stunden lang auf 160 bis 170° C. erhitzt und alsdann das Reactionsproduct mit Kalilauge destillirt. Das Dioxäthylamin entsteht neben Oxäthylamin: $CH^{2}.OH—CH^{2}.NH^{2}$, beim Erhitzen von Aethylenoxyd mit Ammoniak.

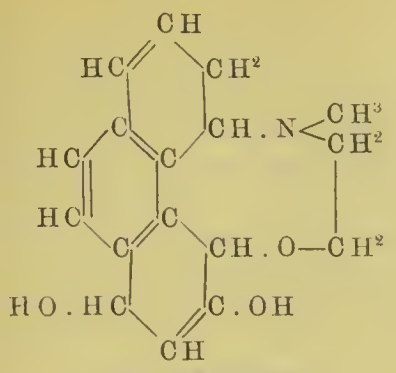
Dem Morphol: $C^{14}H^{8}(OH)^{2}$, kommt, entsprechend der Synthese desselben aus Phenyl-Dimethoxyzimmtsäure (R. Pschorr), die Constitutionsformel I., dem Thebaol: $C^{14}H^{7}(OH)(O.CH^{3})^{2}$, dem Spaltungsproduct des Thebaïns (s. dort), die Formel II. und dem Morphin, bezw. Thebaïn vermuthlich die Formeln III., bezw. IV. zu (Knorr, Vongerichten, Pschorr):



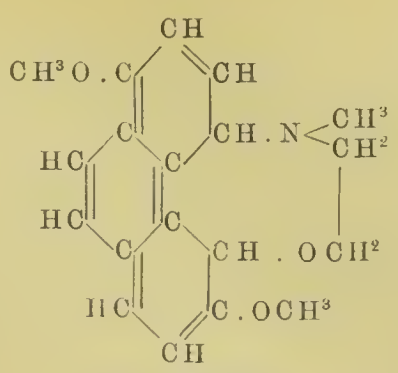
I. Morphol



II. Thebaol



III. Morphin



IV. Thebaïn.

Das Morphin findet in Gestalt seiner Salze wegen seiner schlaferregenden und schmerzlindernden Wirkung eine ausgedehnte Anwendung.

Bei der Abscheidung des Morphins in toxikologischen Fällen (vergl. S. 1366) ist es erforderlich, das aus seiner Salzlösung in Freiheit gesetzte Alkaloid sofort mit erwärmtem Amylalkohol oder mit Chloroform oder mit Essigäther auszuschütteln, da es leicht nur im amorphen, schwieriger dagegen im krystallinischen Zustande von diesen Lösungsmitteln aufgenommen wird. Bei acuten Morphiumvergiftungen durch Einnehmen des Giftes durch den Mund wird dasselbe stets im Mageninhalt zu finden sein, falls nicht mehrere Tage zwischen Intoxication und Tod verstrichen sind. Ein kleiner Theil des eingenommenen Morphins wird durch den Harn abgeschieden. Injicirtes Morphin wird bald in den einzelnen Organen abgeschieden und von ihnen, namentlich von der Leber und Niere, zurückgehalten (Marquis). Der Fäulniss widersteht das Morphin 30 und mehr Tage. Von den allgemeinen Alkaloidreagentien zeichnen sich in dem Verhalten gegen Morphinlösungen besonders durch Empfindlichkeit aus: Phosphomolybdänsäure, Quecksilberjodid-Jodkalium, Wismuthjodid-Jodkalium, Jod-Jodkalium und Goldchlorid. Von geringerer Empfindlichkeit sind: Platinchlorid, Gerbsäure und Pikrinsäure.

Von den Specialreactionen des Morphins ist in toxikologischen Fällen in erster Linie das Verhalten desselben gegen das Froehde'sche Reagens, sowie das gegen concentrirte Schwefelsäure (nach 24stündigem Stehen in der Kälte) und etwas Salpetersäure (Husemann'sche Reaction) als besonders empfindlich und charakteristisch ins Auge zu fassen (s. oben).

Bestimmung des Morphingehalts im Opium.

A. Nach Flückiger. Um den Morphingehalt des Opiums zu ermitteln, verwandle man eine Durchschnittsprobe desselben, nach dem Zerkleinern und nöthigenfalls nach dem Trocknen bei etwa 60° C., in ein feines Pulver, wäge von letzterem 8 g ab, drücke dasselbe in ein Filter von 10 cm Durchmesser, trockne es bei 100° C. aus und wasche es zur Entfernung des Narcotins auf dem gut zu bedeckenden Filter mit 30 ccm Chloroform, welche nach und nach aufgetropft werden, aus. Nachdem das Opiumpulver wieder getrocknet worden ist, gebe man es in ein Kölbchen und lasse es mit 80 g Wasser bei gewöhnlicher Temperatur (15° C.) unter zeitweiligem Umschütteln zwei Stunden lang in Berührung. Hierauf filtrire man die Masse durch ein trockenes, gewogenes Filter in ein trockenes Gefäss, bringe 42,5 g des Filtrats (entsprechend 4 g des angewendeten Opiums) in ein leichtes, etwa 100 ccm fassendes, seinem Gewicht nach bekanntes Kölbchen, füge demselben 7,5 g Alkohol von 90 bis 91 Proc., 15 g Aether und nach dem Umschütteln schliesslich 1 ccm Salmiakgeist von 0,960 specif. Gewicht zu, und lasse alsdann das Gemisch gut verschlossen 24 Stunden lang, ohne umzuschütteln, an einem

kühlen Ort (12 bis 15° C.) stehen. Schon nach Verlauf einer Stunde beginnt die Abscheidung von Morphinkrystallen, die nach sechs Stunden beendet ist. Nach sechsstündigem Stehen ist der Inhalt des Kölbchens tüchtig zu schütteln, die ausgeschiedenen Morphinkrystalle sind auf einem Filter von etwa 8 cm im Durchmesser, welches sich in einem gut bedeckten Trichter befindet und vor der Filtration mit obigem Aether-Alkoholgemisch befeuchtet war, zu sammeln, nach dem Ablaufen der Flüssigkeit ist das Kölbchen, ohne die in demselben festsitzenden Krystalle loszulösen, nach und nach mit 30 ccm einer Mischung von 4 Vol.-Thln. Wasser, 5 Vol.-Thln. verdünnten Alkohols (von 68 Vol.-Proc.) und 6 Vol.-Thln. Aether auszuspülen, und sind mit diesen Flüssigkeiten die auf dem Filter befindlichen Morphinkrystalle auszuwaschen. Hierauf nimmt man das Filter aus dem Trichter heraus, lässt es lufttrocken werden, schüttelt die Morphinkrystalle, welche sich leicht ablösen lassen, in das zur Bestimmung verwendete Kölbchen, trocknet letzteres nebst Inhalt bei 100° C. bis zum constanten Gewicht und wägt endlich. Die auf diese Weise ermittelte, dem Gehalt von 4 g des geprüften Opiums entsprechende Morphinmenge beträgt bei guten Opiumsorten mindestens 0,4 g. Die Abscheidung des Morphins nach dem obigen, von Flückiger angegebenen Verfahren ist keine genau quantitative, da geringe Mengen dieses Alkaloids in den Mutterlaugen in Lösung bleiben. Will man diesem Umstand Rechnung tragen, so hat man zu der nach obigen Angaben ermittelten Morphinmenge noch 0,088 g als Correctur hinzuzufügen.

Das auf diese Weise erhaltene Morphin löse sich nach einigen Stunden in 100 Thln. Kalkwasser beim Schütteln zu einer gelblichen Flüssigkeit auf, die durch allmäligen Zusatz von Chlorwasser dauernd braunroth, durch Eisenchloridlösung blau oder grün gefärbt wird.

B. Mit der gleichen Genauigkeit lässt sich in den meisten Fällen schneller als nach vorstehender Methode der Morphingehalt des Opiums etc. nach dem sehr empfehlenswerthen Verfahren von E. Dieterich-Helfenberg ermitteln:

6 g feinsten Opiumpulvers werden sorgfältig in einem Mörser mit 6 g Wasser verrieben, die Masse, unter Nachspülen mit Wasser, in ein tarirtes Kölbchen gebracht und mit Wasser auf 54 g Gesammtgewicht verdünnt. Unter öfterem Umschwenken wird hierauf eine viertel bis eine Stunde lang bei 15° C. macerirt, dann die Masse durch ein trockenes Stück Leinwand gepresst und werden hierauf 42 g von der abgepressten Flüssigkeit durch ein trockenes Faltenfilter von 10 cm Durchmesser in ein trockenes Kölbchen abfiltrirt. Dieses Filtrat wird alsdann mit 2 ccm Normal-Ammoniak (17 g NH^3 : 1000 ccm) unter Vermeidung überflüssigen Schüttelns zur Abscheidung des Narcotins gut gemischt und die Mischung sofort durch ein bereit gehaltenes Faltenfilter von 10 cm Durchmesser filtrirt. In vielen Fällen ist es zweckmässiger, die Abscheidung des Narcotins nach Looff durch Natriumsalicylat zu bewirken. Zu diesem Zwecke sind die 42 g Filtrat mit 2 g Natriumsalicylatlösung (1 : 2) zu versetzen, die Mischung bis zur Klärung kräftig zu schütteln und dann 36 g durch ein trockenes Faltenfilter zu filtriren. 36 g des auf die eine oder auf die andere Weise erhaltenen klaren[1]) Filtrats, entsprechend 4 g des angewendeten Opiums, mischt man in einem trockenen, genau gewogenen, dünnwandigen, leichten Erlenmeyer'schen Kölbchen (s. I. anorgan. Theil, S. 138) durch Schwenken

[1]) Bei einzelnen Opiumsorten kommt es vor, dass sich der mit Natriumsalicylat geschüttelte Auszug auch bei kräftigem Schütteln, in Folge von fein vertheiltem Narcotin, nicht klärt. In diesem Falle verwende man das trübe Filtrat zur weiteren Bestimmung, da durch den Aetherzusatz dann Klärung eintritt (Looff).

mit 10 g Aether, fügt dann 5 ccm Normal-Ammoniak zu, setzt das Schwenken fort, bis sich die Flüssigkeit geklärt hat und überlässt dieselbe hierauf 24 Stunden an einem kühlen Ort, ohne umzuschütteln, der Ruhe. Nach dieser Zeit giesst man zunächst die Aetherschicht durch ein glattes Filter von 8 cm Durchmesser, fügt dann zu der im Kölbchen verbliebenen Opiumlösung nochmals 10 g Aether, bewegt die Flüssigkeit einige Augenblicke hin und her und bringt zunächst wieder die Aetherschicht auf dasselbe Filter. Nach dem Ablaufen derselben wird die wässerige Lösung, ohne Rücksicht auf die an den Wandungen des Kölbchens sitzenden, ziemlich grossen Morphinkrystalle zu nehmen, auf das nämliche Filter gebracht und Kölbchen und Filter zweimal mit 5 ccm Wasser, welches zuvor durch Schütteln mit Aether gesättigt war, nachgespült. Nachdem das Kölbchen gut abgetropft ist, trocknet man letzteres und das Filter bei 100° C., bringt dann den gewöhnlich sehr geringen Filterinhalt mittelst eines Pinsels in das Kölbchen, trocknet dieses schliesslich bis zum constanten Gewicht und wägt nach dem Erkalten im Exsiccator.

Noch einfacher ist es, die ausgewaschenen und getrockneten Morphinkrystalle in 25 ccm $^1/_{10}$-Normal-Salzsäure zu lösen, die Lösung in einen 100 ccm-Kolben zu filtriren, Kölbchen und Filter mit Wasser nachzuwaschen und das Ganze auf 100 ccm aufzufüllen. Von dieser Flüssigkeit sind alsdann 50 ccm (= 2 g Opium) zur Titration mit $^1/_{10}$-Normal-Kalilauge, Jodeosin als Indicator, s. S. 1394, zu verwenden. Jedes Cubikcentimeter der zur Sättigung verbrauchten $^1/_{10}$-Normalsäure entspricht 0,0285 g $C^{17}H^{19}NO^3$.

Angenommen, es habe sich bei der einen oder der anderen Bestimmung für 4 g Opium eine Morphinmenge von 0,48 g ergeben, so würde dies einem Gehalt von 12 Proc. Morphin in dem untersuchten Opium entsprechen:

$$4 : 0{,}48 = 100 : x; \quad x = 12.$$

Die *Pharmacop. germ. Ed. IV* verlangt ein Opium von 10,11 bis 11,97 Proc. Morphin. Eine Regelung des Morphingehaltes innerhalb dieser Grenzen soll durch Mischen zweier verschieden morphinreicher Opiumsorten bewerkstelligt werden.

Nach dem Dieterich'schen Verfahren wird das Morphin bis auf 0,4 bis 0,5 Proc., die in Lösung bleiben, direct zur Wägung, bezüglich Titration, gebracht. Letztere Werthe würden somit nöthigenfalls noch zu den gefundenen Procenten als Correctur zu addiren sein.

Noch rascher und mit derselben Genauigkeit wird nach E. Dieterich der Morphiumgehalt des Opiums ermittelt, wenn man an Stelle von Aether Essigäther verwendet und obige Mischung zehn Minuten lang kräftig schüttelt. Zu diesem Zweck mischt man 36 g obigen Filtrats (4 g Opium entsprechend) in einem trockenen, genau gewogenen, leichten Erlenmeyer'schen Kölbchen durch Schwenken mit 10 g Essigäther, fügt dann 5 ccm Normal-Ammoniak zu, verschliesst das Kölbchen und schüttelt zehn Minuten lang kräftig. Hierauf fügt man noch 20 g Essigäther zu, schwenkt zur Beseitigung der gebildeten Emulsion leicht um, giesst die Essigätherschicht möglichst vollständig durch ein glattes Filter von 8 cm Durchmesser, setzt nochmals 10 g Essigäther zu, bewegt die Flüssigkeit einige Augenblicke hin und her und bringt von Neuem die Essigätherschicht auf dasselbe Filter. Alsdann bringt man den Kolbeninhalt, ohne Rücksicht auf die in demselben verbleibenden kleinen Morphinkryställchen zu nehmen, auf das nämliche Filter, spült Kölbchen und Filter zweimal mit Wasser, welches mit Essigäther gesättigt ist, nach und verfährt sonst, wie oben angegeben ist.

Das nach dem vorstehenden Verfahren zur Wägung oder zur Titration gebrachte Morphin ist die wasserfreie Base: $C^{17}H^{19}NO^3$.

C. Zur Bestimmung des Morphins in minderwerthigem Opium wird die modificirte Hager'sche Kalkmethode als zuverlässig empfohlen: 2,5 g Aetzkalk werden hierzu mit 15 Tropfen Wasser in einem Mörser zu einem feinen Pulver gelöscht, letzteres mit 6,5 g Opiumpulver verrieben und das Gemisch in 65 g Wasser, welches sich in einem Kölbchen befindet, eingetragen. Das Gemisch ist hierauf, lose verschlossen, eine Stunde lang auf 80 bis 90° C. unter häufigem Umschütteln zu erwärmen und nach dem Erkalten durch ein trockenes Stück Leinwand zu pressen. Diese Flüssigkeit ist alsdann durch ein kleines Filter zu filtriren und sind hierauf 50 ccm (= 5 g Opium) von derselben in ein Erlenmeyer'sches Kölbchen abzumessen. Hierzu setzt man alsdann 10 g Aether, schüttelt kräftig um, fügt hierauf 4,5 g trockenen Chlorammoniums zu, schwenkt die Mischung bis zur Lösung des Salmiaks um und stellt sie, unter zeitweiligem Umschütteln, fünf bis sechs Stunden lang bei 10 bis 15° C. zur Seite. Das ausgeschiedene Morphin ist schliesslich, wie unter B. (S. 1501) angegeben ist, gewichts- oder maassanalytisch zu bestimmen.

Zur Bestimmung des Morphins im *Extractum Opii* löse man 3 g davon in 40 g Wasser auf, vermische die Lösung, unter Vermeidung unnöthigen Schüttelns, mit 2 ccm Normal-Ammoniak und filtrire sofort durch ein bereit gehaltenes Faltenfilter von 10 cm Durchmesser. An Stelle des Normal-Ammoniaks lassen sich auch hier zweckmässig 2 g Natriumsalicylatlösung (1 : 2) zur Abscheidung des Narcotins verwenden (s. oben). 30 g dieses Filtrats, entsprechend 2 g *Extractum Opii*, sind alsdann, wie oben für Opium erörtert ist, weiter zu behandeln. Die *Pharmacop. germ. Ed. IV* verlangt einen Morphingehalt von 17,1 bis 19,95 Proc.

Zur Bestimmung des Morphins in Opiumtincturen (*Tinct. Opii simplex* und *Tinct. Opii crocata*) dampfe man 50 g davon in einer tarirten Schale bis auf 15 g im Wasserbade ein, verdünne den Rückstand mit Wasser auf 38 g, versetze diese mit 2 g Natriumsalicylatlösung (1 : 2) oder nach Dieterich, unter Vermeidung unnöthigen Schüttelns, mit 2 ccm Normal-Ammoniak und filtrire in letzterem Falle sofort durch ein bereit gehaltenes Faltenfilter von 10 cm Durchmesser. 32 g des auf die eine oder auf die andere Weise erhaltenen Filtrats, entsprechend 40 g Opiumtinctur, sind alsdann, wie oben für Opium erörtert ist, weiter zu behandeln. Nach der *Pharmacop. germ. Ed. IV* soll der Morphingehalt der Opiumtincturen 0,998 bis 1,18 Proc. betragen.

Ausser der Bestimmung des Morphingehalts ist für die Werthschätzung des Opiums auch die Ermittelung des Gehalts an Wasser, an Aschenbestandtheilen und an Stoffen, welche in Wasser löslich sind, bisweilen von Wichtigkeit. Bei mikroskopischer Betrachtung soll das Opium weder ganze, noch verquollene Stärkekörner erkennen lassen. Auch Gewebeelemente sollen, mit Ausnahme sehr kleiner Mengen von Epidermiszellen der unreifen Mohnfrucht, nicht in dem Opium enthalten sein.

Zur Bestimmung des Wassergehalts werde eine aus mehreren Opiumbroden entnommene Durchschnittsprobe von 10 bis 20 g bei 100° bis zum constanten Gewicht getrocknet. Der Gewichtsverlust betrage nicht mehr als 8 bis 10 Proc. Der Aschengehalt des bei 100° getrockneten Opiums übersteige 4,5 Proc. nicht wesentlich.

Zur Ermittelung des Gehalts an in Wasser löslichen Substanzen wasche man den bei der Morphinbestimmung nach dem Ausziehen mit Wasser verbleibenden Opiumrückstand (s. oben) so lange mit Wasser aus, bis letzteres ungefärbt abfliesst, und trockene alsdann den Rückstand bei 100° C. bis zum constanten Gewicht. Letzterer betrage höchstens 40 Proc. vom angewendeten

Opium, die Menge der in demselben enthaltenen wasserlöslichen Bestandtheile mithin mindestens 60 Proc.

Um den Morphingehalt dispensirter Morphiumpulver zu ermitteln, löse man ein genau abgewogenes Quantum davon in Wasser auf, säuere die Lösung mit einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure an und bestimme alsdann den Morphingehalt durch Titration mittelst Normal-Quecksilberjodid-Jodkaliumlösung (s. S. 1369). Der Wirkungswerth letzterer Lösung ist zuvor bei annähernd gleicher Verdünnung gegen eine dem Gehalt nach bekannte Morphinlösung, welche etwa die gleiche Zuckermenge enthält wie die zu prüfenden Morphiumpulver, einzustellen. Um die Endreaction zu erkennen, nehme man von Zeit zu Zeit ein Tröpfchen der Mischung mittelst eines dünnen Glasstabes heraus, bringe dasselbe auf ein Scheibchen dünnes Filtrirpapier, welches auf einer unten geschwärzten Glasplatte aufliegt, und lasse zu je einem Tröpfchen der durch Filtration auf die Glasplatte gelangten Flüssigkeit einen Tropfen Quecksilberjodid-Jodkaliumlösung und verdünnter Morphinsalzlösung zufliessen. Die Titration ist beendet, sobald die in der angegebenen Weise filtrirten Tropfen durch Zusatz von Quecksilberjodid-Jodkalium keine, durch Morphinlösung dagegen eine sehr schwache Trübung erleiden. In vielen Fällen lässt sich die Endreaction auch ohne vorherige Filtration in der auf S. 1369 angegebenen Weise erkennen.

Einfacher und zugleich genauer lässt sich der Morphingehalt der dispensirten Morphiumpulver ermitteln, wenn man ein abgewogenes Quantum davon mit der gleichen Gewichtsmenge Natriumbicarbonat in einem Schälchen mischt, die Mischung mit wenig Wasser durchfeuchtet und dieselbe dann bei mässiger Wärme eintrocknet. Aus der zerriebenen Masse werde das Morphin durch Chloroform, am besten in einer dichten Papierhülle, im Soxhlet'schen Apparat (vergl. Milch), extrahirt. Auch unter Anwendung des Perforators kann das Morphin den Morphiumpulvern leicht entzogen werden. Die wässerige Lösung eines abgewogenen Quantums derselben wird zu diesem Zwecke im Perforator mit Natriumbicarbonat versetzt und diese Mischung dann durch Perforation mit Chloroform erschöpft.

Die auf die eine oder die andere Weise erhaltene Chloroformlösung wird hierauf mit einer entsprechenden Menge $^1/_{100}$-Normal-Salzsäure, unter schliesslichem Zusatz von Aether, s. S. 1395, ausgeschüttelt und in diesem Auszuge der Säureüberschuss durch Rücktitration mit $^1/_{100}$-Normal-Kalilauge, unter Anwendung von Jodeosin als Indicator, s. S. 1394, bestimmt. Jedes Cubikcentimeter $^1/_{100}$-Normal-Salzsäure, welches hierbei zur Sättigung verbraucht wird, entspricht 0,00285 g $C^{17}H^{19}NO^3$, ein Werth, aus dem sich alsdann die Menge des betreffenden Morphiumsalzes leicht berechnen lässt.

Salze des Morphins.

Das Morphin ist eine starke Base, welche nicht nur die Säuren vollständig neutralisirt, sondern sogar die Lösungen einiger Eisen-, Kupfer-, Blei- und Quecksilbersalze unter Abscheidung der betreffenden Hydroxyde, bezüglich Oxyde, zerlegt. Die Morphinsalze sind meist gut krystallisirbar, besitzen neutrale Reaction und sehr bitteren Geschmack. In Wasser und in Alkohol sind sie löslich, in Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Amylalkohol dagegen unlöslich. Kali- und Natronlauge scheiden aus den Lösungen der Morphinsalze einen aus der freien Base bestehenden Niederschlag ab, der sich jedoch in einem Ueberschuss des Fällungsmittels vollständig wieder löst. Kaliumcarbonat, Natriumcarbonat, Kaliumbicarbonat und Natriumbicarbonat erzeugen dagegen allmälig einen krystallinischen Niederschlag.

Morphinhydrochlorid: $C^{17}H^{19}NO^3$, HCl + 3 H^2O.

Moleculargewicht: 375,5.

(In 100 Theilen, $C^{17}H^{19}NO^3$: 75,90; HCl: 9,72; H^2O: 14,38.)

Morphium hydrochloricum, salzsaures Morphin.

Zur Darstellung des Morphiumhydrochlorids übergiesst man 10 Thle. reinen Morphins mit der dreifachen Menge heissen Wassers, fügt so viel reine Salzsäure von 25 Proc. HCl (etwas mehr als 5 Thle.) zu, als zur Lösung und genauen Neutralisation des angewendeten Morphins erforderlich ist und stellt alsdann die heiss filtrirte Flüssigkeit zur Krystallisation bei Seite. Die abgeschiedenen Krystalle sind zu sammeln, zu pressen und bei gewöhnlicher Temperatur zu trocknen. Aus der Mutterlauge kann durch Eindampfen bei mässiger Temperatur eine weitere Abscheidung von Krystallen erzielt werden.

Eigenschaften. Das Morphinhydrochlorid bildet weisse, seidenglänzende, oft büschelförmig vereinigte, nicht verwitternde Krystallnadeln von neutraler Reaction und sehr bitterem Geschmack. Bisweilen findet es sich auch im Handel in Gestalt von weissen, würfelförmigen Stücken von mikrokrystallinischer Beschaffenheit. Bei gewöhnlicher Temperatur löst es sich in 20 bis 25 Thln. Wasser, in 20 Thln. Glycerin und in 50 Thln. Alkohol von 90 bis 91 Proc. Bei Siedehitze erfordert es nur die gleiche Gewichtsmenge Wasser und die 10fache Gewichtsmenge Alkohol zur Lösung. Auf Zusatz von Salzsäure scheidet sich aus der kalt gesättigten wässerigen Lösung ein grosser Theil des gelösten Morphinhydrochlorids wieder aus. Bei 100° C. verliert das Salz allmälig vollständig sein Krystallwasser. Aus der Lösung in siedendem Methyl- oder Aethylalkohol krystallisirt das Morphinhydrochlorid direct wasserfrei in weissen Körnern oder kleinen Prismen. Vermischt man salzsaures Morphin und Quecksilberchlorid in wässeriger Lösung, so entsteht ein krystallinischer Niederschlag, welcher durch Umkrystallisation aus Alkohol oder concentrirter Salzsäure in grosse, glasglänzende Krystalle von der Formel $C^{17}H^{19}NO^3$, HCl + 2 $HgCl^2$ verwandelt werden kann. Auch mit Zinkchlorid vereinigt sich das Morphin in alkoholischer Lösung zu einer gut krystallisirenden Doppelverbindung $C^{17}H^{19}NO^3ZnCl^2$ + 2 H^2O. Platinchlorid erzeugt in der wässerigen Lösung des salzsauren Morphins einen gelben, käsigen Niederschlag $(C^{17}H^{19}NO^3, HCl)^2$ + $PtCl^4$ + 6 H^2O, welcher jedoch aus kochendem Wasser krystallisirt erhalten werden kann (Regnault, Hesse, Göhlich u. A.).

Prüfung. Die Reinheit des salzsauren Morphins ergiebt sich zunächst durch die weisse Farbe, die klare und farblose Löslichkeit in Wasser und Alkohol, die vollkommen neutrale Reaction dieser Lösungen und das vollständige Verbrennen beim Erhitzen auf dem Platinblech. Bei 100° C. bis zum constanten Gewicht getrocknet, verliere es höchstens 14,5 Proc. an Gewicht; der Wassergehalt des käuflichen Morphinhydrochlorids schwankt gewöhnlich zwischen 13 und 14 Proc. Das getrocknete Salz erleide bei 100° C. keine oder doch nur eine sehr schwach gelbliche Färbung.

Von concentrirter reiner Schwefelsäure werde es ohne Färbung gelöst (in einem Porcellanschälchen): Narcotin, Codeïn, Salicin, Zucker etc. Die käuflichen Morphinhydrochloride lösen sich meist mit sehr blasser Rosafärbung. Die mit Essigsäure oder mit verdünnter Schwefelsäure angesäuerte wässerige Lösung des Salzes werde durch Gerbsäurelösung nicht getrübt: Narcotin. Durch verdünnte Alkalilösung im geringen Ueberschuss werde

die wässerige Lösung des salzsauren Morphins nicht gefällt: fremde Alkaloide (Narcotin, Chinabasen etc.).

Beim Zusatz von einem Tropfen Ammoniak entsteht in 5 ccm der wässerigen Lösung des Morphinhydrochlorids (1 : 30) alsbald ein weisser Niederschlag, der sich leicht in Natronlauge wieder auflöst. Narcotin etc. würden ungelöst bleiben.

Zum Nachweis von Apomorphin, welches zuweilen im Morphinhydrochlorid gefunden ist, versetze man 5 ccm der wässerigen Lösung desselben mit einem Tropfen Kaliumcarbonatlösung (1 : 2) und setze die Mischung einige Zeit der Luft aus. Bei Anwesenheit von Apomorphin nimmt die Mischung sehr bald eine grünliche Färbung an; schüttelt man dieselbe alsdann mit Aether oder Chloroform, so färben sich diese Lösungsmittel roth, bezüglich violett.

Das Morphinhydrobromid: $C^{17}H^{19}NO^3$, $HBr + 2H^2O$, wird entweder entsprechend dem Morphinhydrochlorid dargestellt oder derartig bereitet, dass man 10 Thle. Morphiumsulfat und 3,2 Thle. Bromkalium mit wenig heissem Wasser übergiesst, die Mischung zur Trockne verdampft und den Rückstand mit heissem Alkohol extrahirt. Die auf diese Weise erzielte Lösung ist alsdann von Alkohol zu befreien und der Salzrückstand aus wenig heissem Wasser umzukrystallisiren. 10 Thle. Morphiumsulfat liefern theoretisch 10,6 Thle. Morphiumhydrobromid. Das Morphinhydrobromid bildet lange, weisse, zu dichten Büscheln gruppirte Nadeln, welche ihr Krystallwasser bei 100° C. verlieren. In seinen Löslichkeitsverhältnissen gleicht es im Wesentlichen dem Morphinhydrochlorid.

Das Morphinhydrojodid: $C^{17}H^{19}NO^3$, $HJ + 2H^2O$, kann sowohl durch Auflösen von Morphin in Jodwasserstoffsäure als auch durch Fällung von concentrirter Morphiumacetatlösung mit Jodkalium erhalten werden. Es bildet lange, weisse, seidenglänzende, zu Rosetten gruppirte Nadeln, welche bei 100° C. ihr Krystallwasser verlieren, um es beim Stehen an der Luft allmälig wieder vollständig aufzunehmen. In kaltem Wasser ist es nur wenig löslich, leichter dagegen in heissem.

Das Morphinhydrofluorid bildet lange, farblose, in Wasser schwer lösliche Nadeln.

Das Morphinhydrocyanid ist nicht existenzfähig oder doch nur von sehr geringer Beständigkeit. Cyankalium scheidet aus Morphinsalzlösungen nur Morphin ab.

Morphinsulfat: $(C^{17}H^{19}NO^3)^2H^2SO^4 + 5H^2O$.

Moleculargewicht: 758.

(In 100 Theilen, $C^{17}H^{19}NO^3$: 75,20; H^2SO^4: 12,93; H^2O: 11,87.)

Morphium sulfuricum, schwefelsaures Morphin.

Die Darstellung des Morphinsulfats geschieht in einer ähnlichen Weise wie die des Hydrochlorids.

Eigenschaften. Das Morphinsulfat bildet weisse, nadelförmige Krystalle, welche sich bei 15° C. in 22 Thln. Wasser zu einer neutral reagirenden, stark bitter schmeckenden Flüssigkeit lösen. Salzsäure scheidet aus der kalt gesättigten Lösung des Morphinsulfats einen weissen Niederschlag aus. Bei 100° C. verliert das Salz seinen gesammten Krystallwassergehalt (Regnault).

Prüfung. Die Reinheit des Morphinsulfats ist in ähnlicher Weise wie

die des Hydrochlorids zu constatiren. Bei 100° C. bis zum constanten Gewicht getrocknet, verliere es höchstens 12 Proc. an Gewicht.

Das Morphinnitrat: $C^{17}H^{19}NO^3$, HNO^3, bildet farblose, sternförmig gruppirte, in Wasser leicht lösliche Nadeln.

Das neutrale Morphinphosphat, bereitet durch Neutralisation von officineller Phosphorsäure mit gepulvertem Morphin, scheidet sich aus der beim freiwilligen Verdunsten resultirenden syrupartigen Lösung in glänzenden Prismen, bisweilen auch in Würfeln aus.

Morphinacetat: $C^{17}H^{19}NO^3$, $C^2H^4O^2 + 3H^2O$.

Moleculargewicht: 399.

(In 100 Theilen, $C^{17}H^{19}NO^3$: 71,43; $C^2H^4O^2$: 15,04; H^2O: 13,53.)

Morphium aceticum, Morphiumacetat.

Darstellung. Die Bereitung eines vollkommen neutralen Morphiumacetats obiger Zusammensetzung ist mit sehr grossen Schwierigkeiten verknüpft, da dieses Salz sehr leicht syrupförmige, übersättigte Lösungen bildet, aus denen sich, selbst wenn dieselben noch sauer reagiren, ein Gemenge von freiem Morphin mit Morphiumacetat ausscheidet. Zur Darstellung des Morphiumacetats übergiesse man 10 Thle. zerriebenen reinen Morphins mit der dreifachen Menge warmen Wassers, füge 7 Thle. verdünnter Essigsäure (von 30 Proc.) zu, filtrire die erzielte Lösung heiss und verdunste sie bei 50 bis 60° C. bis auf 20 Thle. Da gewöhnlich beim Erkalten einer derartig bereiteten Lösung das Morphiumacetat in Folge eingetretener Uebersättigung nicht sofort auskrystallisirt, so füge man der erkalteten, neutral oder schwach sauer reagirenden Flüssigkeit eine geringe Menge festen Morphiumacetats zu und stelle sie alsdann an einen kühlen Ort zur Krystallisation bei Seite. Ist nach einiger Zeit die Flüssigkeit zu einer krystallinischen Masse erstarrt, so presse man dieselbe ab und trockne sie bei gewöhnlicher Temperatur.

Eigenschaften. Das Morphinacetat bildet gewöhnlich ein weisses oder gelblichweisses, mehr oder minder krystallinisches, nach Essigsäure riechendes Pulver, seltener lockere, feine Krystallnadeln. Im möglichst neutralen Zustande löst es sich bei gewöhnlicher Temperatur in etwa 12 Thln. Wasser und in 30 Thln. Alkohol von 90 Proc. In der Wärme, namentlich bei Gegenwart von etwas freier Essigsäure, ist es weit leichter löslich. Das Morphiumacetat besitzt nur eine geringe Beständigkeit. Bei längerer Aufbewahrung verliert es einen Theil seines Essigsäuregehaltes; in Folge dessen wird es zum Theil unlöslich in Wasser und nimmt oberflächlich eine bräunliche Färbung an. Durch Erwärmen wird die Zersetzung des Salzes wesentlich beschleunigt. Dampft man die wässerige Lösung des Morphiumacetats wiederholt im Wasserbade ein, so verbleibt schliesslich essigsäurefreies, gewöhnlich jedoch etwas bräunlich gefärbtes Morphin. Auch schon bei gewöhnlicher Temperatur vollzieht sich unter Braunfärbung allmälig eine ähnliche Zersetzung (Merck u. A.).

Prüfung. Die Brauchbarkeit des Morphinacetats ergiebt sich zunächst durch die Farbe und durch die möglichst vollständige Löslichkeit in der 20fachen Menge Wasser. Letztere Lösung sei kaum gefärbt, reagire neutral oder doch nur schwach sauer und werde auf Zusatz einer geringen Menge freier Essigsäure vollständig geklärt. Auf Narcotin werde es ebenso wie das Hydrochlorid geprüft. In concentrirter Schwefelsäure löst sich das Morphiumacetat, besonders nach längerer Aufbewahrung, gewöhnlich mit gelblicher Farbe auf. Auf dem Platinblech erhitzt, hinterlasse es keinen Rückstand.

Morphinvalerianat: $C^{17}H^{19}NO^3$, $C^5H^{10}O^2$, dargestellt durch Uebergiessen von 10 Thln. fein zerriebenen, reinen Morphins mit der dreifachen Menge verdünnten Alkohols und 4,5 Thln. officineller Valeriansäure, und freiwilliges Verdunstenlassen der erzielten Lösung an einem mässig warmen Ort, bildet leicht zersetzbare, nach Valeriansäure riechende, weissliche, fettglänzende, oft ziemlich grosse, rhombische Krystalle.

Morphinlactat: $C^{17}H^{19}NO^3$, $C^3H^6O^3$, durch Neutralisation von Milchsäure mit Morphin darstellbar, bildet ein gelblichweisses Pulver oder tafel- oder nadelförmige Krystalle, die sich in etwa 10 Thln. Wasser lösen.

Morphinoxalat: $(C^{17}H^{19}NO^3)^2C^2H^2O^4 + H^2O$, bildet rhombische, in etwa 20 Thln. Wasser lösliche Prismen.

Morphinchromat: $(C^{17}H^{19}NO^3)^2H^2CrO^4$, ist nur schwierig rein darstellbar, da durch Wechselwirkung von Kaliumchromat und Morphinsalzlösung Morphin gefällt wird.

Morphintartrat: $(C^{17}H^{19}NO^3)^2C^4H^6O^6 + 3H^2O$, wird bereitet durch Neutralisation mässig erwärmter Weinsäurelösung (aus 2,5 Thln. Weinsäure bereitet) mit fein gepulvertem, reinem Morphin (etwa 10 Thln.) und langsames Verdunsten der erzielten Lösung. Es bildet warzenförmige, aus dicht verwachsenen Nadeln bestehende Krystallmassen, die sich etwa in 10 Thln. kalten Wassers lösen.

Saures Morphintartrat: $C^{17}H^{19}NO^3$, $C^4H^6O^6 + \frac{1}{2}H^2O$, bildet glatte Prismen, die in Wasser schwerer löslich sind als das neutrale Tartrat.

Das Morphinmeconat: $(C^{17}H^{19}NO^3)^2$, $C^7H^4O^7 + 5H^2O$, bildet weissliche, sternförmig gruppirte Nadeln, die sich in Wasser leicht lösen. Es wird dargestellt durch Neutralisation von 2 Mol. fein zerriebenen Morphins mit einer Lösung von 1 Mol. Meconsäure und Eindampfen der klaren Flüssigkeit bei mässiger Wärme.

Das Morphinsalicylat: $C^{17}H^{19}NO^3$, $C^7H^6O^3$, ist ein weisses, krystallinisches Pulver. Es wird bereitet durch Neutralisation von 10 Thln. gepulverten, reinen Morphins mit einer alkoholischen Lösung von 4,6 Thln. Salicylsäure.

Phtalsaures Morphin, durch Neutralisation von Orthophtalsäure mit Morphin darstellbar, bildet ein amorphes, in Wasser leicht lösliches Pulver.

Morphincarbonsäureäther: $C^{17}H^{17}NO(OH)O—CO.OC^2H^5$, wird erhalten beim Schütteln einer Lösung des Morphins in einer äquivalenten Menge Kalilauge mit einer Lösung von Chlorkohlensäureäther in Benzol. Beim Verdunsten des Benzols verbleibt er als firnissartige Masse. Die Salze des Morphincarbonsäureäthers bilden weisse, krystallinische, in Wasser leicht lösliche Pulver (Otto, Holst, Merck).

Morphinschwefelsäure: $C^{17}H^{17}NO(OH)O.SO^3H + 2H^2O$, entsteht beim allmäligen Versetzen einer Lösung von 20 g Morphin in 25 ccm Wasser und 8 g Kalihydrat mit 15 g Kaliumpyrosulfat: $K^2S^2O^7$. Nach anhaltendem Schütteln und acht- bis zehnstündigem Stehen wird dann die Mischung mit 350 ccm Wasser verdünnt und das Filtrat mit Essigsäure angesäuert. Die hierdurch ausgeschiedene Morphinschwefelsäure wird schliesslich aus heissem Wasser umkrystallisirt. Silberglänzende Nadeln, welche schwer löslich in Wasser, Alkohol und Aether sind. Die Morphinschwefelsäure giebt die meisten Reactionen des Morphins, ist jedoch viel weniger giftig als dieses (Stolnikow).

Apomorphin: $C^{17}H^{17}NO^2$ oder $C^{17}H^{16}NO(OH)$.

Moleculargewicht: 267.
(In 100 Theilen, C: 76,40; H: 6,37; N: 5,24; O: 11,99.)

Apomorphinum.

Das im Jahre 1869 von Matthiessen und Wright entdeckte Apomorphin wird gebildet beim Erhitzen von Morphin oder Codeïn mit überschüssiger Salzsäure, wodurch in beiden Fällen das Alkohol-Hydroxyl dieser Basen als Wasser austritt:

$$\underset{\text{Morphin}}{C^{17}H^{19}NO^3} = H^2O + \underset{\text{Apomorphin}}{C^{17}H^{17}NO^2}$$

$$\underset{\text{Codeïn}}{C^{17}H^{18}(CH^3)NO^3} + HCl = H^2O + CH^3Cl + \underset{\text{Apomorphin.}}{C^{17}H^{17}NO^2}$$

Dasselbe entsteht ferner beim Erhitzen von Morphin mit concentrirter Chlorzinklösung, sowie bei Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf dieses Alkaloid (s. S. 1494).

Darstellung. Zur Gewinnung des Apomorphins erhitzt man 1 Thl. reinen Morphins mit 10 Thln. Salzsäure von 25 Proc. im zugeschmolzenen Rohr zwei bis drei Stunden lang auf 140 bis 150° C., versetzt alsdann den erkalteten Rohrinhalt mit Natriumbicarbonat im geringen Ueberschuss und schüttelt die Flüssigkeit unter möglichstem Luftabschluss mit Aether oder Chloroform rasch aus. Unverändert gebliebenes Morphin bleibt hierbei ungelöst. Fügt man hierauf der Lösung des Apomorphins in Aether oder Chloroform etwas concentrirte Salzsäure zu, so bedecken sich die Wandungen des betreffenden Gefässes alsbald mit Krystallen von salzsaurem Apomorphin. Nach Reinigung letzterer Verbindung durch Umkrystallisation aus wenig heissem Wasser wird die freie Base daraus durch Natriumbicarbonat abgeschieden.

Eigenschaften. Das Apomorphin ist im frisch gefällten Zustande eine rein weisse, amorphe Masse, welche schwer löslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in Alkohol, Aether und Chloroform ist. Da in dem Apomorphin noch das in dem Morphin enthaltene Phenolhydroxyl vorhanden ist, so löst es sich leicht in Kali- und Natronlauge auf. An der Luft erleidet es unter Grünfärbung sehr rasch eine Veränderung. Die vermuthlich in Folge Aufnahme von Sauerstoff grün gewordene Masse löst sich zum Theil mit schön grüner Farbe in Wasser und in Alkohol auf, dagegen wird sie von Aether und Benzol mit purpurrother, von Chloroform mit violetter Farbe gelöst. Die wässerigen und die alkoholischen Lösungen des reinen Apomorphins sind ungefärbt, sie nehmen jedoch bei der Berührung mit der Luft ebenfalls bald eine grüne Färbung an. Eisenchlorid färbt diese Lösungen zunächst rosenroth, alsbald violett und endlich schwarz. Concentrirte Salpetersäure löst es mit dunkelrother bis violetter Farbe. Froehde'sches Reagens (0,05 Ammoniummolybdat : 1 ccm Schwefelsäure) ruft eine grüne, allmälig in Blau übergehende Färbung hervor. Die Lösungen der Salze edler Metalle werden von Apomorphin, besonders in der Wärme, reducirt. Die Mehrzahl der allgemeinen Alkaloidreagentien verursacht in Apomorphinlösungen Fällungen.

Apomorphinhydrochlorid: $C^{17}H^{17}NO^2$, HCl.

Moleculargewicht: 303,5.

(In 100 Theilen, $C^{17}H^{17}NO^2$: 87,97; HCl: 12,03.)

Apomorphinum hydrochloricum, salzsaures Apomorphin.

Das nach vorstehenden Angaben bereitete Apomorphinhydrochlorid bildet kleine, weisse oder grünlichweisse, glänzende Blättchen oder ein weisses oder grauweisses krystallinisches Pulver von neutraler Reaction. Es löst sich bei 15° C. in etwa 50 Thln. Wasser und in 40 Thln. Alkohol; in Aether oder Chloroform ist es fast unlöslich. Von überschüssiger Natronlauge wird es vollständig gelöst; die Lösung nimmt an der Luft rasch eine rothe und allmälig eine schwarze Färbung an. An feuchter Luft färbt sich das Apomorphinhydrochlorid, namentlich bei Zutritt von Licht, bald grün. Eine ähnliche Veränderung erleidet unter den gleichen Bedingungen auch die wässerige Lösung desselben. Durch Zusatz einer geringen Menge Salzsäure wird die Haltbarkeit der wässerigen Lösung erhöht. Ein weiterer Zusatz von Salzsäure vermindert die Löslichkeit des Apomorphinhydrochlorids.

Das Apomorphinhydrochlorid findet als Emeticum arzneiliche Anwendung. Es werde vor Luft und Licht geschützt aufbewahrt.

Prüfung. Die Reinheit des Präparates ergiebt sich zunächst durch die Flüchtigkeit und durch sein Aeusseres (s. oben). Die wässerige Lösung desselben sei klar, neutral, farblos oder doch nur wenig gefärbt. Präparate, deren wässerige Lösung (1 : 100) smaragdgrün gefärbt ist, sind zu verwerfen. Beim Schütteln des trockenen Salzes mit Aether werde letzterer gar nicht oder doch nur blassröthlich gefärbt.

Hydrocotarnin: $C^{12}H^{15}NO^3 + {}^1/_2H^2O$, welches sowohl aus Opium (Hesse), als auch durch Reduction von Cotarnin: $C^{12}H^{13}NO^3$, oder von Narcotin (s. dort) mit Zink und Salzsäure (Beckett, Wright) gewonnen werden kann, bildet farblose, bitter schmeckende, alkalisch reagirende, monokline Krystalle, welche sehr leicht in Alkohol, Aceton, Chloroform, Aether und Benzol löslich sind. Es schmilzt bei 55° C. und erleidet bei einer über 80° C. liegenden Temperatur unter Rothfärbung eine Zersetzung. Gegen concentrirte Schwefelsäure verhält es sich wie das Narcotin (s. dort); concentrirte Salpetersäure färbt sich damit gelb. Durch Eisenchlorid werden seine Lösungen nicht gefärbt.

Das Pseudomorphin des Opiums: $C^{34}H^{36}N^2O^6$, ist identisch mit Oxydimorphin (s. S. 1496). Die Salze des Pseudomorphins sind in Wasser sehr schwer löslich.

Codeïn: $C^{18}H^{21}NO^3 + H^2O$, oder $C^{17}H^{17}NO\begin{cases}OH\\O.CH^3\end{cases} + H^2O$.

Moleculargewicht: 317.

(In 100 Theilen, C: 68,14; H: 6,62; N: 4,42; O: 15,14; H^2O: 5,68.)

Syn.: *Codeïnum*, Methylmorphin.

Das Codeïn ist im Jahre 1832 von Robiquet entdeckt worden. Dasselbe findet sich in wechselnden Mengen (0,2 bis 0,8 Proc.) in allen Opiumsorten des Handels. Die Ueberführung des Morphins in Codeïn realisirten Grimaux, Hesse, Knoll, Bayer u. Comp.

Darstellung. Zur Gewinnung des Codeïns wird das bei der Morphindarstellung resultirende Gemenge von salzsaurem Morphin und Codeïn in

Wasser gelöst und aus dieser Lösung das Morphin durch Ammoniak abgeschieden. Beim Eindampfen des ammoniakalischen Filtrats scheidet sich bei genügender Concentration salzsaures Codeïn aus, welches durch Umkrystallisation von anhaftendem Salmiak und kleinen Mengen beigemengten Morphinchlorhydrats leicht befreit werden kann. Das gereinigte Codeïnchlorhydrat wird hierauf durch überschüssige Kalilauge zersetzt, das abgeschiedene Alkaloid mit wenig kaltem Wasser gewaschen und zuerst aus Aether, schliesslich aus heissem Wasser umkrystallisirt.

Zur Trennung von Codeïn und Morphin wird von Plugge das Rhodankalium empfohlen, welches in genügend verdünnten (4 Proc. oder weniger) Lösungen nur das Codeïn, nicht das Morphin fällen soll.

Synthetisch wird das Codeïn aus Morphin in folgender Weise dargestellt: a) 1 Mol. Morphin wird mit 1 Mol. Natrium- oder Kaliumhydroxyd oder Natriummethylat und 1 Mol. Jodmethyl in Methylalkohol auf etwa 60° C. erhitzt und das gebildete Methylmorphin schliesslich aus dem Reactionsproduct durch Aether ausgezogen (Grimaux, Hesse); b) 1 Thl. Morphin wird in 2 Thln. Alkohol von 90 Proc. unter Zusatz von etwas Kali- oder Natronlauge gelöst, die Lösung mit methylschwefelsaurem Kalium oder Natrium in berechneter oder überschüssiger Menge versetzt und dann zwei Stunden am Rückflusskühler im Wasserbade erwärmt. Das Reactionsproduct wird hierauf mit Schwefelsäure neutralisirt, der Alkohol daraus verjagt, der Rückstand mit Wasser verdünnt, das unverändert gebliebene Morphin mit Ammoniak gefällt und aus dem Filtrat das Codeïn mit Benzol ausgeschüttelt (Knoll). c) Morphin wird mit einer berechneten Menge von Kalilauge als Morphinkalium: $C^{17}H^{18}NO^2.OK$, gelöst und diese Lösung mit Nitrosomethylurethan (s. S. 778) und dann mit Kalilauge versetzt. Das hierdurch erzeugte Diazomethan wirkt im statu nascendi methylirend auf das Morphin ein und erzeugt in Folge dessen Codeïn (Bayer u. Comp.).

Bei diesen Synthesen wird das Wasserstoffatom des in dem Morphin enthaltenen Phenolhydroxyls durch CH^3 ersetzt.

Eigenschaften. Das Codeïn scheidet sich aus seiner Lösung in wasserfreiem Aether oder Benzol in kleinen, stark glänzenden, bei 155° C. schmelzenden, wasserfreien, rhombischen Krystallen aus. Aus wasserhaltigem Aether oder aus Wasser krystallisirt es in farblosen, durchsichtigen, bei 152 bis 153° C. schmelzenden, oft sehr grossen, rhombischen Octaëdern, welche 1 Mol. Krystallwasser enthalten. An trockener Luft und bei mässiger Wärme verwittern letztere Krystalle oberflächlich; bei 100° C. verlieren sie ihr Krystallwasser vollständig. Das Codeïn löst sich bei 15° C. in 80 Thln. (nach Enell in 115 Thln.), bei 100° C. in 15 Thln. Wasser zu einer bitter schmeckenden, stark alkalisch reagirenden, die Polarisationsebene des Lichtes nach links ablenkenden Flüssigkeit. In kochendem Wasser schmilzt es zu farblosen Oeltropfen, welche bei Anwendung einer zur Lösung ausreichenden Wassermenge sich allmälig auflösen. In Alkohol, Aether, Amylalkohol, Chloroform, Benzol und Schwefelkohlenstoff ist das wasserhaltige Codeïn leicht löslich, sehr wenig dagegen in Petroleumäther. In wässerigem Ammoniak löst es sich ebenso reichlich wie in Wasser, dagegen ist es fast unlöslich in Kali- oder Natronlauge; es wird daher durch letztere Flüssigkeiten aus seinen Salzlösungen abgeschieden.

In concentrirter reiner Schwefelsäure löst sich das Codeïn bei gewöhnlicher Temperatur ohne Färbung auf; bei mehrtägigem Stehen oder sogleich beim gelinden Erwärmen nimmt diese Lösung eine bläuliche Färbung an. Erwärmt man Codeïn mit concentrirter Schwefelsäure, der eine sehr geringe Menge von Eisenchloridlösung (ein Tropfen Eisenchloridlösung von 1,28 specif. Gewicht auf 100 g Schwefelsäure) zugesetzt ist, so nimmt die

Lösung eine tiefblaue Färbung an (Hesse, Lindo). Fügt man der auf etwa 150° C. erhitzten Lösung von Codeïn in reiner concentrirter Schwefelsäure nach dem Erkalten einen Tropfen Salpetersäure zu, so tritt eine blutrothe Färbung auf. Eisenchlorid färbt die wässerige Lösung des Codeïns und seiner Salze nicht. Auch auf Ferricyankalium und Eisenchlorid, sowie auf Jodsäure wirkt das Codeïn nicht ein (vergl. S. 1496). Froehde'sches Reagens (s. S. 1368) löst das Codeïn anfangs mit gelblicher, alsbald in tief Grün und endlich in Blau übergehender Farbe. Bei gelinder Erwärmung treten die gleichen Farbenerscheinungen, jedoch in schnellerer Aufeinanderfolge, ein. Gegen Vanadinschwefelsäure (s. S. 1368) verhält sich das Codeïn ähnlich wie gegen Froehde'sches Reagens. Fügt man der Lösung des Codeïns in concentrirter Schwefelsäure zwei oder drei Tropfen einer concentrirten Rohrzuckerlösung zu, so färbt sich dieselbe beim gelinden Erwärmen schön purpurroth (Schneider). Vertheilt man eine geringe Menge Codeïn auf einem Uhrglase mit zwei Tropfen Natriumhypochloritlösung und fügt dann vier Tropfen concentrirter Schwefelsäure zu, so tritt eine Blaufärbung auf (Faby).

Wirkt concentrirte Schwefelsäure 24 Stunden lang bei gewöhnlicher Temperatur auf Codeïn ein, so resultirt eine rothgefärbte Flüssigkeit, aus deren wässeriger Lösung Natriumcarbonat amorphe, grünlichweiss gefärbte Massen (Apocodeïn) abscheidet. Leitet man alsdann in das Filtrat hiervon CO^2 ein und überlässt dies Liquidum hierauf sich selbst, so scheiden sich allmälig weisse, seidenglänzende Nadeln von Sulfocodid: $C^{18}H^{20}NO^2.SO^3H + 5H^2O$, aus.

Concentrirte Salpetersäure löst das Codeïn mit braunrother Farbe. Erwärmt man die Base mit verdünnter Salpetersäure (1,06 specif. Gewicht) so lange, bis Ammoniak in einer herausgenommenen Probe einen starken Niederschlag erzeugt, so scheidet sich beim Neutralisiren mit Ammoniak Nitrocodeïn: $C^{18}H^{20}(NO^2)NO^3$, in silberglänzenden Blättchen ab.

Wird das Codeïn mit Salzsäure von 25 Proc. 12 Stunden lang im Wasserbade erhitzt, so geht es in salzsaures Chlorocodid: $C^{18}H^{20}ClNO^2$, HCl, über:

$$C^{18}H^{21}NO^3 + 2HCl = H^2O + C^{18}H^{20}ClNO^2, HCl.$$

Die gleiche Verbindung entsteht, wenn PCl^5 bei gewöhnlicher Temperatur auf entwässertes, in Chloroform gelöstes Codeïn einwirkt (Vongerichten, Göhlich).

Das Chlorocodid: $C^{18}H^{20}ClNO^2$, welches zu betrachten ist als Codeïn, in dem die Alkohol-Hydroxylgruppe durch Cl ersetzt ist, bildet glänzende, bei 148° C. schmelzende Blättchen, die unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer löslich in Ligroin sind. Beim Erhitzen mit Wasser auf 130 bis 140° C. wird es wieder in Codeïn zurückverwandelt. Lässt man die Einwirkung der rauchenden Salzsäure auf Codeïn 12 bis 15 Stunden lang unter Druck stattfinden, so wird neben Chlorocodid Chlormethyl und Apomorphinhydrochlorid: $C^{17}H^{17}NO^2$, HCl, gebildet:

$$C^{18}H^{21}NO^3 + 2HCl = CH^3Cl + H^2O + C^{17}H^{17}NO^2, HCl.$$

Wird salzsaures Codeïn mit Chlorzinklösung 15 Minuten lang auf 180° C. erhitzt, so geht es in amorphes, salzsaures Apocodeïn: $C^{18}H^{19}NO^2$, HCl, über, welches sich hierbei als zähe Masse ausscheidet (Matthiessen):

$$C^{18}H^{21}NO^3, HCl = H^2O + C^{18}H^{19}NO^2, HCl.$$

Das freie Apocodeïn bildet eine röthliche, amorphe, dem Apomorphin in seinen Eigenschaften ähnliche Masse. Wirkt ein grosser Ueberschuss von concentrirter Jodwasserstoffsäure bei Gegenwart von Phosphor auf Codeïn

ein, so werden, je nach der obwaltenden Temperatur, neben Jodmethyl verschiedene amorphe, jodhaltige Verbindungen erzeugt. Gleichzeitig scheint hierbei auch eine geringe Menge einer wenig beständigen, mit dem Morphin in der Zusammensetzung übereinstimmenden Base: $C^{17}H^{19}NO^3$, gebildet zu werden (Wright).

Durch Einwirkung von Chlorgas auf wässerige Codeïnlösung werden nur harzartige Producte erzeugt. Trägt man jedoch in die auf 70° C. erwärmte Lösung des Codeïns in verdünnter Salzsäure gepulvertes Kaliumchlorat ein, so wird durch Ammoniak Chlorcodeïn: $C^{18}H^{20}ClNO^3 + 1^1/_2H^2O$, abgeschieden, welches aus Wasser in farblosen, bei 170° C. schmelzenden Säulen krystallisirt (Anderson). Fügt man zu fein gepulvertem Codeïn bis zur Lösung kleine Mengen von Bromwasser, so scheidet Ammoniak aus dieser Flüssigkeit weisses, krystallinisches, bei 161 bis 162° C. schmelzendes Monobromcodeïn: $C^{18}H^{20}BrNO^3$, ab (Vongerichten); bei Anwendung von überschüssigem Bromwasser wird amorphes Tribromcodeïn: $C^{18}H^{18}Br^3NO^3$, gebildet. Lässt man die concentrirte alkoholische Lösung gleicher Theile Jod und Codeïn einige Zeit stehen, so scheiden sich rubinrothe, im reflectirten Licht dunkelviolett erscheinende Krystalle von jodwasserstoffsaurem Codeïndijodid: $C^{18}H^{21}NO^3J^2$, HJ, aus (Jörgensen). Leitet man in concentrirte alkoholische Lösung von Codeïn Cyangas ein, so bildet sich ein weisser, krystallinischer Niederschlag von Dicyancodeïn: $C^{18}H^{21}NO^3(CN)^2$ (Anderson).

Das Codeïn ist ein tertiäres Monamin; wird es mit Jodmethyl oder mit Jodäthyl und wenig Alkohol auf 100° C. erhitzt, so scheiden sich beim Erkalten weisse Nadeln von Jodmethylcodeïn: $C^{18}H^{21}NO^3.CH^3J$, bezüglich von Jodäthylcodeïn: $C^{18}H^{21}NO^3.C^2H^5J$, aus. Feuchtes Silberoxyd führt letztere Verbindungen in das wenig beständige Codeïnmethylhydroxyd: $C^{18}H^{21}NO^3.CH^3.OH$, bezüglich in Codeïnäthylhydroxyd: $C^{18}H^{21}NO^3.C^2H^5.OH$, über. Wird Codeïnmethyljodid in wässeriger Lösung mit einem Ueberschuss von Kali- oder Natronlauge aufgekocht, oder das Codeïnmethylhydroxyd in wässeriger Lösung gekocht, so entsteht α-Methylcodeïn: $C^{18}H^{20}(CH^3)NO^3$ (Dimethylmorphin, Methocodeïn, α-Methylmorphinmethin):

$$C^{18}H^{21}NO^3.CH^3.OH = C^{18}H^{20}(CH^3)NO^3 + H^2O.$$

Zur Darstellung des α-Methylcodeïns löst man 400 g Codeïnmethyljodid in 2 Liter kochenden Wassers, fügt 500 ccm Natronlauge von 65 Proc. zu und kocht diese Mischung zehn Minuten lang. Das Methylcodeïn scheidet sich zunächst als öliges Liquidum aus, welches jedoch bald krystallinisch erstarrt (Knorr).

Das α-Methylcodeïn krystallisirt aus heissem Wasser oder verdünntem Alkohol mit 1 Mol. H^2O in farblosen, bei 118,5° C. schmelzenden Nadeln. Dasselbe ist linksdrehend. Das α-Methylcodeïn verbindet sich in seiner Eigenschaft als tertiäre Base von Neuem mit Jodmethyl zu Methylcodeïnmethyljodid: $C^{18}H^{20}(CH^3)NO^3.CH^3J$, welches in krystallisirbares, stark alkalisches Methylcodeïnmethylhydroxyd: $C^{18}H^{20}(CH^3)NO^3.CH^3.OH$, übergeführt werden kann. Wird letztere Verbindung der trockenen Destillation unterworfen, so zerfällt sie in Trimethylamin: $N(CH^3)^3$, Aethylen: C^2H^4, und einen bei 65° C. schmelzenden Abkömmling des Phenanthrens: $C^{15}H^{10}O^2$, Methyl-Morphenol (Vongerichten):

$$C^{18}H^{20}(CH^3)NO^3.CH^3.OH = N(CH^3)^3 + C^{15}H^{10}O^2 + C^2H^4 + 2H^2O.$$

Durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure kann das Methyl-Morphenol in Morphenol: $C^{14}H^7O.OH$, verwandelt werden; farblose, bei 135° C.

schmelzende Nadeln. Bei der Destillation mit Zinkstaub liefert das Morphenol Phenanthren: $C^{14}H^{10}$. Durch Reduction mit Natrium in absolut alkoholischer Lösung geht das Morphenol in Abkömmlinge des Morphols: $C^{14}H^{8}(OH)^{2}$, über.

Wird α-Methylcodeïn mit Essigsäureanhydrid drei bis vier Tage lang auf 160 bis 190° C. erhitzt, so wird Oxäthyldimethylamin: $N(CH^{3})^{2}(C^{2}H^{4}.OH)$, eine dem Cholin (s. S. 710) nahestehende, bei 129° C. siedende Verbindung, und Acetyl-Methyldioxyphenanthren: $C^{14}H^{8}(O.C^{2}H^{3}O)(O.CH^{3})$, welches bei 131° C. schmilzt, gebildet (Knorr):

$$2C^{19}H^{23}NO^{3} + (C^{2}H^{3}O)^{2}O = 2C^{14}H^{8}(O.C^{2}H^{3}O)(O.CH^{3}) + 2C^{4}H^{11}NO + H^{2}O.$$

Methylcodeïn — Essigsäureanhydrid

Bei dieser Reaction wird nur etwa die Hälfte des angewendeten α-Methylcodeïns im Sinne obiger Gleichung gespalten, die andere Hälfte geht dabei in das damit isomere, amorphe β-Methylcodeïn über, welches rechtsdrehend ist.

Das Acetyl-Methyldioxyphenanthren ist ein directer Abkömmling des Morphols (s. S. 1498). Wird dasselbe mit Chromsäure in Eisessiglösung oxydirt, so liefert es zunächst ein Chinon: $C^{14}H^{6}O^{2}(O.C^{2}H^{3}O)(O.CH^{3})$, welches die Reactionen des Phenanthrenchinons (s. S. 1137) zeigt, und bei weiterer Oxydation Phtalsäure: $C^{6}H^{4}(CO.OH)^{2}$ (Vongerichten).

Codeïnäthyljodid und Codeïnäthylhydroxyd lassen sich, entsprechend der Methylverbindung (s. oben), in Aethylcodeïn: $C^{18}H^{20}(C^{2}H^{5})NO^{3}$, überführen.

Wird Codeïn mit Eisessig oder mit Essigsäureanhydrid auf 100° C. erhitzt, so geht es leicht in Acetylcodeïn: $C^{18}H^{20}(C^{2}H^{3}O)NO^{3}$, über, welches bei 133,5° C. schmilzt.

Beim Erhitzen mit Kalihydrat oder mit sehr concentrirter Kalilauge entwickelt das Codeïn Methylamin und Trimethylamin. Wird Codeïn mit der 10- bis 15fachen Menge alkoholischer Kalilauge von 20 Proc. vier bis sechs Stunden lang auf 180° C. erhitzt, so wird Methyl-Aethylamin: $NH(C^{2}H^{5})(CH^{3})$, abgespalten (Skraup).

Das Codeïn findet als schlafbringendes Mittel, besonders als Phosphat, arzneiliche Anwendung.

Prüfung. Die Reinheit des Codeïns ergiebt sich zunächst durch das Aeussere (s. oben), durch die Löslichkeit in Wasser, in Salmiakgeist (1 : 80), in Aether (1 : 10), sowie durch das vollständige Verbrennen beim Erhitzen auf dem Platinblech. Durch concentrirte reine Schwefelsäure (10 ccm) werde 0,1 g zerriebenen Codeïns ohne Färbung gelöst: Narcotin etc. Die wässerige, mit verdünnter Schwefelsäure schwach angesäuerte Lösung des Codeïns werde durch Eisenchlorid nicht bläulich gefärbt, ebensowenig trete auf Zusatz von Jodsäurelösung eine Abscheidung von Jod ein: Morphin (vergl. S. 1496). Die frisch bereitete Lösung eines Körnchens Ferricyankalium in 10 ccm Wasser, mit einem Tropfen Eisenchloridlösung versetzt, werde durch 1 ccm der mit Salzsäure angesäuerten Codeïnlösung (1 : 100) nicht sofort blau gefärbt: Morphin (vergl. S. 1496).

Um in gerichtlich-chemischen Fällen, z. B. bei einer Opiumvergiftung, eventuell das Codeïn von Morphin und Narcotin zu trennen, ist zu beachten, dass das Narcotin bereits aus saurer Lösung von Chloroform aufgenommen wird, dagegen das Codeïn erst aus alkalischer Lösung in das Chloroform oder auch in Aether übergeht. Das Morphin wird weder aus saurer, noch aus alkalischer Lösung von Chloroform (erst nach Zusatz von Chlorammonium) oder von Aether aufgenommen. Von den allgemeinen

Alkaloidreagentien zeichnen sich in dem Verhalten gegen Codeïn durch besondere Empfindlichkeit aus: Phosphomolybdänsäure, Jod-Jodkalium, Wismuthjodid-Jodkalium und Quecksilberjodid-Jodkalium (noch in einer Verdünnung von 1 : 30000). Gerbsäure, Goldchlorid, Platinchlorid und Pikrinsäure sind nur von geringer Empfindlichkeit. Zur weiteren Constatirung des Codeïns dient besonders sein Verhalten gegen das Froehde'sche Reagens, gegen Vanadinschwefelsäure, gegen salpetersäure- und eisenchloridhaltige, sowie gegen reine concentrirte Schwefelsäure (siehe oben).

Salze des Codeïns.

Das Codeïn ist eine starke Base, die nicht allein die Säuren vollständig neutralisirt, sondern auch in den Auflösungen von Blei-, Kupfer-, Eisen-, Kobalt- und Nickelsalzen Niederschläge hervorruft und Ammoniak aus seinen Salzen austreibt. Die Codeïnsalze, welche besonders von Anderson, Hesse und Göhlich untersucht wurden, sind meistens krystallisirbar; ihre Lösungen besitzen intensiv bitteren Geschmack. Eisenchlorid ruft in der Lösung der Codeïnsalze keine Färbung hervor: Unterschied von den Morphinsalzen.

Das salzsaure Codeïn: $C^{18}H^{21}NO^3$, $HCl + 2H^2O$, durch Sättigen von heisser, verdünnter Salzsäure mit gepulvertem Codeïn darstellbar, bildet weisse, nadelförmige, in 25 Thln. Wasser von 15° C. lösliche Krystalle, welche bei 100° C. das Krystallwasser nur sehr langsam vollständig verlieren. Das bromwasserstoffsaure Codeïn: $C^{18}H^{21}NO^3$, $HBr + 2H^2O$, ähnelt dem chlorwasserstoffsauren Codeïn. Das jodwasserstoffsaure Codeïn: $C^{18}H^{21}NO^3$, $HJ + H^2O$ (und $+ 2H^2O$), krystallisirt in langen, weissen Nadeln, die sich in etwa 60 Thln. kalten Wassers lösen. Das schwefelsaure Codeïn: $(C^{18}H^{21}NO^3)^2H^2SO^4 + 5H^2O$, scheidet sich in weissen, glänzenden, in 32 Thln. kalten Wassers löslichen, rhombischen Prismen oder in langen, weissen Nadeln, die leicht verwittern, ab. Das salpetersaure Codeïn: $C^{18}H^{21}NO^3$, HNO^3, bildet kleine, prismatische Krystalle. Das essigsaure Codeïn: $C^{18}H^{21}NO^3$, $C^2H^4O^2 + 2H^2O$, ist ein in Wasser, Alkohol und Aether leicht lösliches Salz, welches bei der Aufbewahrung Essigsäure abgiebt. Das salicylsaure Codeïn: $C^{18}H^{21}NO^3$, $C^7H^6O^3$, ist ein weisses, krystallinisches Pulver, welches in Wasser schwer löslich ist.

Das phosphorsaure Codeïn: $C^{18}H^{21}NO^3$, $H^3PO^4 + 2H^2O$, *Codeïnum phosphoricum*, scheidet sich auf Zusatz von starkem Weingeist zu einer gesättigten Lösung von Codeïn in officineller Phosphorsäure in kurzen Prismen oder als ein weisses, krystallinisches Pulver aus. Das abgeschiedene Phosphat ist alsdann zu sammeln, mit Alkohol nachzuwaschen, zu pressen und bei gewöhnlicher Temperatur zu trocknen. Durch Umkrystallisiren aus heissem, verdünntem Alkohol scheidet sich ein wasserärmeres Codeïnphosphat: $2(C^{18}H^{21}NO^3, H^3PO^4) + H^2O$, in farblosen, durchsichtigen, prismatischen Krystallen aus. Nach der *Pharm. germ. Ed III* und *IV* ist nur das mit 2 Mol. H^2O krystallisirte Salz zu verwenden.

Das Codeïnphosphat ist leicht in Wasser (1 : 3,2), wenig dagegen in Alkohol löslich. Die wässerige Lösung desselben reagirt schwach sauer. Bei 100° C. verliert es sein Krystallwasser vollständig (etwa 8 Proc.).

Prüfung. Die Reinheit des Codeïnphosphats ergiebt sich durch das Aeussere, die leichte und vollständige Löslichkeit in Wasser, sowie durch den richtigen Wassergehalt. Bei 100° C. getrocknet, erleide dasselbe kaum eine Färbung. Die Lösung eines Körnchens Ferricyankalium in 10 ccm Wasser, mit einem Tropfen Eisenchloridlösung versetzt, werde durch 1 ccm

wässeriger Codeïnphosphatlösung (1 : 100) nicht sofort blau gefärbt: Morphin —. Silbernitrat verändere die mit Salpetersäure angesäuerte Codeïnphosphatlösung (1 : 20) nicht; Baryumnitrat trübe sie höchstens nach Verlauf von einigen Minuten schwach. 0,1 g Codeïnphosphat löse sich in 10 ccm reiner Schwefelsäure ohne Färbung auf.

Pseudocodeïn: $C^{18}H^{21}NO^3 + H^2O$, entsteht nach Merck als Nebenproduct bei der Darstellung des Apocodeïns (s. S. 1511). Zur Gewinnung desselben erhitzt man Codeïn zwei Stunden lang im Wasserbade mit einem Gemisch aus Schwefelsäure und Wasser 1 : 1 und fällt hierauf die Base durch Natriumcarbonatlösung. Dieselbe ist durch Umkrystallisiren aus heissem Ligroin und später aus Essigäther oder verdünntem Alkohol zu reinigen (Göhlich). Das Pseudocodeïn bildet farblose, nadelförmige Krystalle, die im wasserfreien Zustande bei 180° C. schmelzen. Das Pseudocodeïn enthält, ebenso wie das Codeïn, eine Methoxylgruppe: $O.CH^3$, dagegen wird es beim Kochen mit Essigsäureanhydrid nicht acetylirt. In seinen Reactionen stimmt das Pseudocodeïn mit dem Codeïn überein.

Aethylmorphin: $C^{17}H^{17}NO(OH)(O.C^2H^5) + H^2O$, wird auf ähnliche Weise aus dem Morphin dargestellt wie das Codeïn. Es krystallisirt aus Wasser in glänzenden, prismatischen, bei 93° C. schmelzenden Krystallen. Auch aus Aether ist es krystallisirbar. Das Aethylmorphin löst sich in 290 Thln. Wasser; in Alkohol, Aether und Chloroform ist es leicht löslich. In den Reactionen verhält es sich wie das Codeïn.

Salzsaures Aethylmorphin: $C^{19}H^{23}NO^3$, $HCl + H^2O$, wird als „Dionin" arzneilich angewendet. Weisses, krystallinisches Pulver, welches sich in 7 Thln. Wasser und in 1,5 Thln. Alkohol löst. Dasselbe ist auf seine Reinheit in ähnlicher Weise zu prüfen wie das Codeïnphosphat (s. S. 1514).

Benzylmorphin: $C^{17}H^{17}NO(OH)(O.C^7H^7)$, ist in Gestalt seines Hydrochlorids als „Peronin" arzneilich empfohlen. 1 Thl. Morphin wird mit 0,23 Thln. Natriumäthylat, 0,043 Thln. Benzylchlorid und 20 Thln. absoluten Alkohols am Rückflusskühler gekocht und nach dem Abfiltriren des ausgeschiedenen Chlornatriums das schwer lösliche Hydrochlorid durch Zusatz von Salzsäure gefällt. Farblose, glänzende Nädelchen, welche in absolutem Alkohol schwer, in Wasser etwas leichter löslich sind (E. Merck).

Dicodeylmethan: $(C^{18}H^{20}NO^3)^2CH^2$ (?), soll beim Digeriren von Codeïn mit Formaldehyd in saurer Lösung gebildet und durch Soda daraus abgeschieden werden. Das Hydrochlorid des firnissartigen Dicodeylmethans ist in Wasser und Alkohol leicht löslich. Dimorphylmethan wird in ähnlicher Weise und von ähnlichen Eigenschaften aus Morphin dargestellt (Höchster Farbwerke).

Thebaïn: $C^{19}H^{21}NO^3$ oder $C^{17}H^{15}(O.CH^3)^2NO$.

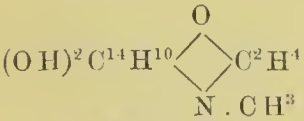
Das Thebaïn ist von Thibouméry entdeckt und alsdann von Pelletier und von Anderson näher untersucht worden. Die chemische Natur des Thebaïns suchten Hesse, Howard und besonders Freund zu erforschen. Dasselbe findet sich nur in geringer Menge im Opium (0,2 bis 0,5 Proc.). Zur Reinigung des Rohthebaïns (s. S. 1492) löst man dasselbe in wenig verdünnter Essigsäure, entfärbt die Lösung durch Thierkohle und trägt alsdann in dieselbe gepulverte Weinsäure ein. Nach 24 stündigem Stehen wird das ausgeschiedene Thebaïnbitartrat gesammelt, nach dem Abpressen aus wenig kochendem Wasser umkrystallisirt, hierauf die Base durch Ammoniak

daraus abgeschieden und letztere schliesslich aus heissem Alkohol umkrystallisirt. Zur Abscheidung des Thebaïns kann auch Natriumsalicylat dienen.

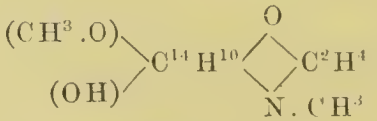
Das Thebaïn krystallisirt aus verdünntem, heissem Alkohol in farblosen, der Benzoësäure ähnlichen Blättchen, aus starkem Alkohol in dicken Prismen. Es schmilzt bei 193° C., besitzt alkalische Reaction, jedoch keinen Geschmack. In kaltem Wasser ist es fast unlöslich, leicht löslich dagegen in Alkohol, Chloroform und Benzol. Von Aether bedarf es bei 10° C. 140 Thle. zur Lösung. Die Lösungen des Thebaïns sind linksdrehend. Das Thebaïn ist eine tertiäre, giftige Base. Durch Kalilauge, Ammoniak, Kalkmilch und durch Natriumbicarbonat wird es aus seinen Salzlösungen gefällt. Concentrirte Schwefelsäure löst das Thebaïn mit tief rother Farbe (noch bei 0,1 mg sichtbar); Froehde'sches und Erdmann'sches Reagens (s. S. 1368) verhalten sich ähnlich. Concentrirte Salpetersäure löst das Thebaïn mit gelber Farbe. Phosphomolybdänsäure, Kalium-Wismuthjodid, Kalium-Quecksilberjodid und Jod-Jodkalium zeigen das Thebaïn noch in einer Verdünnung von 1 : 10 000 an. Von den Salzen des Thebaïns ist das salzsaure und saure weinsaure krystallisirbar.

Wird das Thebaïn mit überschüssiger verdünnter Schwefelsäure erwärmt oder mit der 20fachen Menge Salzsäure vom specif. Gewicht 1,04 einmal aufgekocht, so geht es, unter Abscheidung einer Methylgruppe, in die Salze zweier amorpher Basen, des Thebenins und des Thebaïcins, über. Durch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure oder Bromwasserstoffsäure oder Jodwasserstoffsäure wird aus dem Thebaïn eine Methylgruppe abgespalten und wird Morphothebaïn: $C^{18}H^{19}NO^3$, gebildet. Nach der Fällung mit Ammoniak liefert es aus Benzol farblose, bei 190 bis 191° C. schmelzende Krystalle, die leicht in Alkohol und Aether löslich sind. Das Morphothebaïn ist eine tertiäre, nicht giftige Base.

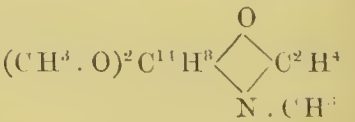
Das Thebaïn ist ebenfalls eine tertiäre Base, da es mit Jodalkylen directe Additionsproducte liefert. Wird die wässerige Lösung des durch Einwirkung von feuchtem Silberoxyd auf Thebaïnmethyljodid entstehenden Thebaïnmethylhydroxyds: $C^{19}H^{21}NO^3—CH^3.OH$, gekocht, so entweicht Tetramethyläthylendiamin: $N^2(C^2H^4)(CH^3)^4$. Wird das Thebaïn mehrere Stunden lang mit Essigsäureanhydrid gekocht, so wird es in Oxäthylmethylamin: $NH(CH^3)(C^2H^4.OH)$, und in das bei 94° C. schmelzende Thebaol: $(CH^3.O)^2C^{14}H^7.OH$, bezüglich dessen Acetylderivat gespalten. Letztere Verbindungen entstehen auch, neben Oxäthyldimethylamin (s. S. 1513), wenn Thebaïnmethyljodid mit Essigsäureanhydrid und Silberacetat gekocht wird. Das Thebaïn ist ebenso wie das Morphin und Codeïn ein Phenanthrenderivat (s. S. 1499). Die Beziehungen dieser drei Basen kommen durch folgende Formeln zum Ausdruck (Freund):



Morphin



Codeïn



Thebaïn.

Wird Thebaïn in absolut alkoholischer Lösung mit Natrium reducirt, so geht es in Dihydrothebaïn: $C^{19}H^{23}NO^3$, über; farblose, bei 154° C. schmelzende Nadeln, die sich leicht in Alkohol, Chloroform und Aceton lösen. Durch Lösen in Salzsäure und Fällen dieser Lösung mit Soda wird das Dihydrothebaïn in amorphes, bei 70 bis 80° C. schmelzendes Isocodeïn: $C^{19}H^{23}NO^3$, verwandelt.

Das Thebenin: $C^{18}H^{19}NO^3$, ist eine amorphe, in Aether und in Benzol unlösliche, in kochendem Alkohol schwer lösliche secundäre Base, deren

salzsaures und schwefelsaures Salz krystallisirbar ist. Concentrirte Schwefelsäure löst das Thebenin und seine Salze mit intensiv blauer Farbe. Behandelt man das Thebenin mit Jodmethyl, so entsteht ein gut krystallisirendes, bei 210° C. schmelzendes Jodmethylat: $C^{20}H^{24}NO^3J$, welches beim Erhitzen mit sehr concentrirter Kalilauge in Trimethylamin und das gut krystallisirende, bei 186° C. schmelzende Thebenol: $C^{17}H^{14}O^3$, zerfällt (Freund).

Das Thebaïcin bildet eine gelbe, amorphe Masse, welche in Wasser, Aether und Benzol unlöslich, in kochendem Alkohol schwer löslich ist. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit dunkelblauer, concentrirte Salpetersäure mit dunkelrother Farbe.

Protopin: $C^{20}H^{19}NO^5$, findet sich ausser im Opium (Hesse) auch in *Eschscholtzia californica* und *Fumaria officinalis*, sowie in der Wurzel von *Macleya cordata* (Macleyin), von *Chelidonium majus*, von *Sanguinaria canadensis*, von *Glaucium luteum* und vielleicht in noch vielen anderen Papaveraceen vor (E. Schmidt). Auch in *Adlumia cirrhosa*, einer kletternden Fumariacee, kommt Protopin vor (Schlotterbeck). Es bildet weisse, warzenförmige Conglomerate oder farblose, durchsichtige, glänzende, bei 297° C. schmelzende monokline Krystalle, welche unlöslich in Wasser, schwer löslich in kochendem Alkohol und Benzol, sowie in Aether und Chloroform sind. Im amorphen Zustande wird das Protopin von Aether gelöst; beim Stehen scheidet sich jedoch das Alkaloid allmälig krystallisirt wieder aus. Optisch inactiv. Durch Reduction des Protopins mit Natriumamalgam soll nach Hopfgartner eine in farblosen, bei 148° C. schmelzenden Tafeln krystallisirende Base $C^{18}H^{21}NO^4$ entstehen. Concentrirte Salpetersäure löst es in der Kälte farblos, bei gelinder Erwärmung mit gelber Farbe. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit blauvioletter, Froehde'sches Reagens vorübergehend mit violetter und grüner, dann tiefblauer und endlich schön grüner Farbe. Vanadinschwefelsäure löst es mit violetter, grüner, blaugrüner und endlich intensiv blauer Farbe auf.

Laudanin: $C^{20}H^{25}NO^4$ oder $C^{17}H^{15}N(O.CH^3)^3OH$, bildet kleine, sternförmig gruppirte, farblose, bei 166° C. schmelzende, rhombische Prismen, die leicht in kochendem Alkohol, sowie in Benzol und Chloroform, schwer in Aether (1 : 647) löslich sind. Das Laudanin liefert mit Säuren gut krystallisirende Salze, ebenso geht es auch mit Basen krystallisirbare Verbindungen ein. Concentrirte Salpetersäure löst es mit orangerother, concentrirte Schwefelsäure mit blass rosarother Farbe; bei etwa 150° C. geht letztere Färbung in schmutzig Rothviolett über. Eisenoxydhaltige Schwefelsäure löst es bei gewöhnlicher Temperatur mit intensiv rosenrother, bei 150° C. mit schön dunkelvioletter Farbe. Durch Eisenchlorid färbt es sich smaragdgrün (Hesse).

Das Laudanin ist optisch inactiv. Dasselbe enthält drei Methoxylgruppen: $O.CH^3$, und eine Hydroxylgruppe: OH. Bei der Oxydation mit $KMnO^4$ in alkalischer Lösung liefert es Metahemipinsäure (s. S. 1525).

Als Laudanidin: $C^{20}H^{25}NO^4$, wird nach Hesse ein dem Laudanin in der Krystallform, den Löslichkeitsverhältnissen und den Reactionen gleichendes Opiumalkaloid genannt, welches jedoch bei 177° C. schmilzt und linksdrehend ist.

Codamin: $C^{20}H^{25}NO^4$ oder $C^{18}H^{18}NO(O.CH^3)^2OH$, krystallisirt in grossen, farblosen, bei 126° C. schmelzenden, sechsseitigen Prismen, die leicht in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol, sowie nicht unerheblich in

heissem Wasser löslich sind. Die freie Base ist geschmacklos, die Salze derselben, welche amorph sind, besitzen bitteren Geschmack. Concentrirte Salpetersäure löst es mit dunkelgrüner, concentrirte, eisenoxydhaltige Schwefelsäure mit blauer Farbe; beim Erwärmen geht letztere Färbung zunächst in Grün und endlich in Dunkelviolett über (Hesse).

Papaverin: $C^{20}H^{21}NO^4$ oder $C^{16}H^9(O.CH^3)^4N$.

Das Papaverin, welches von Merck im Jahre 1848 im Opium entdeckt und später von Anderson, von O. Hesse und von G. Goldschmiedt näher untersucht wurde, findet sich darin in einer Menge von 0,5 bis 1 Proc. Um das Rohpapaverin (s. S. 1492) von beigemengtem Narcotin etc. zu befreien, führt man es am geeignetsten in das in Wasser schwer lösliche, saure oxalsaure Salz (bei 10^0 C. 1 : 388) über, reinigt letzteres durch wiederholte Umkrystallisation, bis es sich farblos in concentrirter Schwefelsäure löst, führt es alsdann durch Chlorcalcium in das salzsaure Salz über und scheidet endlich aus letzterem die freie Base durch Ammoniak ab.

Das Papaverin krystallisirt in farblosen, geschmacklosen, zarten, bei 147^0 C. schmelzenden, neutral reagirenden Prismen, welche leicht in heissem Alkohol, Chloroform und Aceton, schwer löslich in kaltem Alkohol, Aether (1 : 258 bei 10^0 C.) und Benzol sind. Optisch inactiv. Concentrirte Schwefelsäure löst kleine Mengen reinen Papaverins[1]) ohne Färbung auf; wird die Lösung jedoch erhitzt, so tritt eine dunkelviolette Färbung ein (noch bei 0,05 mg). Uebergiesst man grössere Mengen von Papaverin mit concentrirter Schwefelsäure, so wird es in Folge der hierbei eintretenden Erwärmung sofort mit violetter Farbe gelöst. Froehde'sches Reagens (s. S. 1368) löst das Papaverin mit grüner, beim Erwärmen rasch in Blau, dann in Violett und endlich in Kirschroth übergehender Färbung. Salpetersäurehaltige, concentrirte Schwefelsäure, sowie concentrirte Salpetersäure lösen das Papaverin mit dunkelrother Farbe. Löst man 1 Thl. des Alkaloids in 10 Thln. Salpetersäure von 1,06 specif. Gewicht und erhitzt die Lösung bis zum Kochen, so scheiden sich beim Erkalten gelbe Krystalle von salpetersaurem Nitropapaverin: $C^{20}H^{20}(NO^2)NO^4$, $HNO^3 + H^2O$, ab, aus denen durch Einwirkung von Ammoniak blassgelbe Prismen von Nitropapaverin: $C^{20}H^{20}(NO^2)NO^4 + H^2O$, erhalten werden können. Chlorwasser löst das Papaverin mit grünlicher Farbe; auf Zusatz von Ammoniak färbt sich diese Lösung tief rothbraun und nach längerer Zeit fast schwarzbraun. Bromwasser erzeugt in der wässerigen Lösung des salzsauren Papaverins einen gelben Niederschlag von bromwasserstoffsaurem Brompapaverin: $C^{20}H^{20}BrNO^4$, HBr. Jodtinctur scheidet aus alkoholischer Papaverinlösung allmälig dunkelrothe Krystalle von jodwasserstoffsaurem Dijodpapaverin: $C^{20}H^{21}NO^4J^2HJ$, ab. Das Papaverin ist eine tertiäre Base; es vereinigt sich mit Jodalkylen zu krystallisirbaren Additionsproducten.

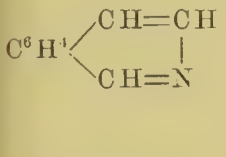
Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure treten aus dem Papaverin vier Methoxylgruppen: $O.CH^3$, als CH^3J aus, unter Bildung einer wenig beständigen Base $C^{16}H^{13}NO^4$: Papaverolin. Natriumbicarbonat scheidet aus der wässerigen Lösung des hierbei zunächst gebildeten Papaverolinhydrojodids, nach vorhergegangenem Umkrystallisiren, das Papaverolin: $C^{16}H^{13}NO^4 + 2H^2O$, als ein weisses, krystallinisches Pulver aus. Beim Schmelzen mit Kalihydrat liefert das Papaverin Methylamin, Protocatechusäure, Homo-

[1]) Unreines Papaverin löst sich in concentrirter Schwefelsäure schon in der Kälte mit blauvioletter Farbe auf.

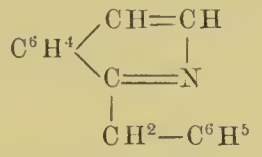
brenzcatechin-Dimethyläther (s. S. 1013) und wenig Oxalsäure. Kaliumpermanganat führt in der Kälte das Papaverin in schwach saurer Lösung zunächst in Papaveraldin: $C^{20}H^{19}NO^5$, über. Letzteres bildet ein gelbliches, krystallinisches, bei 210° C. schmelzendes Pulver, welches unlöslich in Wasser und Alkalien, schwer löslich in Alkohol und in Aether ist. Das Papaveraldin ist eine schwache Base, deren Salze citronengelb gefärbt sind. Beim kurzen Schmelzen mit Kalihydrat zerfällt es in Veratrumsäure: $(CH^3.O)^2:C^6H^3—CO.OH$, und Dimethoxychinolin: $C^9H^5N(O.CH^3)^2$. Bei weiterer Einwirkung von Kaliumpermanganat auf Papaverin in der Kälte entstehen Veratrumsäure (s. S. 1084), Meta-Hemipinsäure (siehe S. 1525), Oxalsäure, α,β,γ-Pyridintricarbonsäure (s. S. 1332) und Dimethoxycinchoninsäure: $C^9H^4N(O.CH^3)^2—CO.OH$ (Schmelzp. 205° C.). Mit Hydroxylamin liefert das Papaveraldin zwei isomere Papaveraldoxime: $C^{20}H^{20}NO^4:N.OH$, von denen das eine bei 232 bis 235° C., das andere bei 253 bis 254° C. schmilzt.

Bei der Einwirkung von heisser Kaliumpermanganatlösung auf Papaverin, welches in Wasser suspendirt ist, wird neben obigen Producten Papaverinsäure: $C^{16}H^{13}NO^7 + H^2O$, gebildet. Letztere ist ein weisses, krystallinisches, in Wasser sehr schwer lösliches Pulver, welches bei 233° C., unter Zersetzung in CO^2 und Pyropapaverinsäure: $C^{15}H^{13}NO^5$, schmilzt. Die Papaverinsäure ist zweibasisch; beim Schmelzen mit Kalihydrat geht sie in Protocatechusäure über.

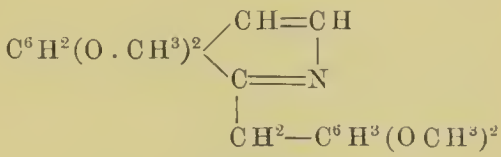
Durch Zinn und Salzsäure wird das Papaverin in Tetrahydropapaverin: $C^{20}H^{25}NO^4$, übergeführt: kleine, bei 200 bis 201° C. schmelzende Prismen, die schwer in kaltem Wasser, leicht in Alkohol löslich sind. Das Tetrahydropapaverin lässt sich mit Hülfe von Bromcamphersulfosäure in eine rechts- und eine linksdrehende Modification spalten. Das Papaverin ist eine schwache tertiäre Basis. Seiner Constitution nach ist dasselbe vielleicht als ein Benzyl-Isochinolin zu betrachten, in dem vier Atome Wasserstoff durch Methoxyl ($O.CH^3$) ersetzt sind:



Isochinolin



Benzyl-Isochinolin



Papaverin.

Phosphomolybdänsäure, Kalium-Wismuthjodid und Jod-Jodkalium fällen das Papaverin noch in einer Verdünnung von 1 : 10000, Gerbsäure, Goldchlorid und Quecksilberjodid-Jodkalium von 1 : 5000 (Dragendorff). Essigsäure löst das Papaverin, ohne jedoch dadurch neutralisirt zu werden; verdünnte Salzsäure, Schwefelsäure und Salpetersäure rufen in dieser Lösung milchige Trübungen und allmälig Abscheidung der betreffenden Salze hervor.

Das Papaverin findet zeitweilig als schlafbringendes Mittel eine beschränkte arzneiliche Anwendung.

Als Pseudopapaverin: $C^{21}H^{21}NO^4$, bezeichnet Hesse ein dem Papaverin sehr ähnliches, ebenfalls bei 147° C. schmelzendes Opiumalkaloid.

Papaveramin nennt Hesse ein Opiumalkaloid, welches die blauviolette Färbung bedingt, die das Rohpapaverin mit concentrirter Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur giebt. Es bildet zarte, farblose, rhombische Prismen, die bei 142° C. schmelzen und kaum in Wasser und Alkalien, wenig in Aether, leicht in starkem Alkohol löslich sind. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit blauvioletter Farbe.

Papaverosin soll nach Deschamps in den unreifen Mohnköpfen vorkommen. Farblose, geruchlose, geschmacklose, schwach alkalisch reagirende, lange Nadeln oder dicke, kurze Prismen, die in Alkohol, Aether und Chloroform löslich sind. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit violetter Farbe; diese Lösung wird beim Erhitzen roth und auf darauf folgenden Zusatz von etwas Salpetersäure dunkel orangefarben.

Mekonidin: $C^{21}H^{23}NO^4$, ist eine bräunlichgelbe, durchsichtige, bei 58° C. schmelzende, alkalisch reagirende, amorphe Masse, welche leicht in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol und Aceton löslich ist. Bei Berührung mit starken Säuren erleidet es leicht eine Zersetzung. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit olivengrüner, concentrirte Salpetersäure mit orangerother Farbe (Hesse).

Cryptopin: $C^{21}H^{23}NO^5$, entdeckt von T. und H. Smith, näher untersucht von Hesse, bildet farblose, alkalisch reagirende, bei 217° C. schmelzende, sechsseitige Prismen oder körnige Krystalle. Es ist im krystallinischen Zustande fast unlöslich in Aether, Benzol und Petroleumäther, schwer löslich in siedendem Alkohol und in Chloroform. Im amorphen Zustande wird es von Aether leicht gelöst. Optisch inactiv. Concentrirte Schwefelsäure löst die Base mit gelber, rasch in Violett übergehender Farbe; eisenoxydhaltige Schwefelsäure ruft sogleich eine dunkelviolette Färbung hervor. Concentrirte Salpetersäure löst das Cryptopin mit orangegelber Farbe. Die Salze des Cryptopins scheiden sich anfänglich meist als gallertartige Massen aus (Hesse).

Laudanosin: $C^{21}H^{27}NO^4$ oder $C^{17}H^{15}N(O\,.\,CH^3)^4$, bildet lockere, weisse Flocken oder weisse, bei 89° C. schmelzende Nadeln von schwach bitterem Geschmack und stark alkalischer Reaction. Es löst sich leicht in Alkohol, Aether und Chloroform, sowie in siedendem Benzol und Petroleumäther. Rechtsdrehend. Concentrirte Salpetersäure löst es im ersten Moment farblos auf, die Lösung nimmt jedoch bald eine gelbe Färbung an. Concentrirte reine Schwefelsäure färbt sich mit Laudanosin schwach rosa; bei 150° C. geht die Färbung in schmutzig rothviolett über. Eisenoxydhaltige Schwefelsäure färbt sich damit bei 20° C. braunroth, bei 150° C. anfangs grün, dann bleibend dunkelviolett (Hesse).

Eine mit dem Laudanosin isomere Base entsteht aus Laudanin durch Methylirung in alkalischer Lösung (entsprechend der Darstellung von Codeïn aus Morphin, s. S. 1510). Dieselbe schmilzt bei 113° C. (Kauder). Eine ähnliche, vielleicht sogar dieselbe Base lässt sich nach A. Pictet als inactives Laudanosin, Methyl-Tetrahydropapaverin, darstellen, wenn man Papaverin-Methylchlorid mit Zinn und Salzsäure reducirt. Dasselbe bildet weisse, bei 115° C. schmelzende Nadeln. Durch Ueberführung in das chinasaure Salz kann das Methyl-Tetrahydropapaverin in + und — Laudanosin, die je bei 89° C. schmelzen, gespalten werden.

Rhoeadin: $C^{21}H^{21}NO^6$, ist in allen Theilen, besonders aber in den Samenkapseln von *Papaver Rhoeas*, sowie auch in den reifen Samenkapseln von *Papaver somniferum* und in geringer Menge auch im Opium enthalten. Zur Darstellung desselben übersättigt man den concentrirten wässerigen Auszug des Klatschmohns mit Soda, schüttelt wiederholt mit Aether aus und entzieht alsdann das Alkaloid der ätherischen Lösung durch Schütteln mit wässerigem Natriumbitartrat. Aus der so gewonnenen Lösung scheidet man das Rhoeadin durch Ammoniak ab, wäscht es zunächst mit Wasser, dann mit heissem Alkohol aus, löst es hierauf in Essigsäure, entfärbt letztere

Lösung durch Thierkohle und scheidet endlich die Base durch alkoholisches Ammoniak wieder ab.

Das Rhoeadin bildet kleine, weisse, kaum alkalisch reagirende, nicht giftige, geschmacklose, bei 232° C. schmelzende Prismen, welche in Wasser, Ammoniak, Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol fast unlöslich sind. Concentrirte Schwefelsäure löst das Rhoeadin mit olivengrüner, concentrirte Salpetersäure mit gelber Farbe. Salzsäure und verdünnte Schwefelsäure lösen das Alkaloid, ohne von demselben neutralisirt zu werden, bei mässiger Concentration mit purpurrother Farbe auf. Letztere rührt von einer Zersetzung des Rhoeadins in farbloses Rhoeagenin: $C^{21}H^{21}NO^6$, und in einen rothen Farbstoff her, dessen Färbungsvermögen von solcher Intensität ist, dass 1 Thl. des durch Säuren zersetzten Rhoeadins noch 10000 Thle. angesäuerten Wassers purpurroth, 200000 Thle. intensiv rosa und 800000 Thle. noch deutlich röthlich färbt. Auf Zusatz von Aetzalkalien verschwindet die Färbung, sie wird jedoch durch Säuren wieder hergestellt (Hesse).

Das mit dem Rhoeadin isomere Rhoeagenin: $C^{21}H^{21}NO^6$, kann aus jenen rothen Lösungen durch Ammoniak gefällt und dann aus heissem Alkohol umkrystallisirt werden. Es bildet weisse, geschmacklose, bei 223° C. schmelzende, stark alkalisch reagirende Prismen, die in Wasser, Ammoniak, Alkohol und Aether nur wenig löslich sind.

Narcotin: $C^{22}H^{23}NO^7$ oder $C^{19}H^{14}(O.CH^3)^3NO^4$.

Das Narcotin wurde bereits im Jahre 1803 von Derosne dargestellt, jedoch nicht näher in seinen Eigenschaften charakterisirt. Sertürner hielt dasselbe eine Zeit lang für basisch meconsaures Morphin, bis es Robiquet im Jahre 1817 als ein eigenthümliches Alkaloid des Opiums erkannte. Die chemische Natur des Narcotins ist besonders durch die Untersuchungen von Wright, Vongerichten, Roser, Freund u. A. aufgeklärt worden.

Das Narcotin ist in dem Opium in einer Menge von 4 bis 8 Proc., und zwar im Wesentlichen im freien Zustande, enthalten. In geringer Menge scheint es sich auch in den reifen Mohnköpfen und den officinellen *Capita papaveris* zu finden. Ob das in der Wurzel von *Aconitum Napellus* vorkommende Aconellin (s. S. 1426) mit Narcotin identisch ist, ist zweifelhaft.

Zur Darstellung des Narcotins lassen sich die Rückstände des Opiums, welche nach der Extraction desselben mit Wasser, behufs Darstellung von Morphin etc. (s. S. 1492), verbleiben, gut verwenden, da sie noch den grössten Theil dieses Alkaloids zu enthalten pflegen. Zu diesem Zwecke zieht man diese Rückstände mit verdünnter Salzsäure aus, fällt den Auszug mit Soda und krystallisirt den mit Wasser ausgewaschenen Niederschlag wiederholt aus kochendem Alkohol unter Zusatz von etwas Thierkohle um. Ueber die Gewinnung des Narcotins aus den Mutterlaugen der Morphindarstellung s. S. 1492.

Eigenschaften. Das Narcotin krystallisirt aus Alkohol in langen, farblosen, glänzenden, bei 176° C. schmelzenden Nadeln, welche keinen Geschmack und keine alkalische Reaction besitzen. In kaltem Wasser ist das Alkaloid unlöslich; auch kochendes Wasser löst nur sehr wenig davon auf. In Chloroform und in siedendem Alkohol löst es sich sehr leicht auf; aus letzterem Lösungsmittel scheidet es sich beim Erkalten bis auf geringe Mengen wieder ab. An Aether erfordert es bei 16° C. 170 Thle., an Essigäther 31 Thle., an Benzol 22 Thle. (Trennung von dem in Benzol unlöslichen Morphin), an Amylalkohol 300 Thle. zur Lösung. Die neutralen Lösungen des Narcotins drehen den polarisirten Lichtstrahl nach links, die sauren

Lösungen dagegen nach rechts. Concentrirte Schwefelsäure löst das Narcotin anfänglich mit grünlichgelber, allmälig in Rothgelb und nach einigen Tagen in Kirschroth übergehender Färbung. Die gelbe Lösung des Narcotins in concentrirter Schwefelsäure nimmt bei schwachem Erwärmen eine gelbrothe, dann carmoisinrothe Farbe an; bei einer Temperatur, bei welcher die Schwefelsäure zu verdampfen beginnt, bilden sich von der Oberfläche der Lösung aus blauviolette Streifen, schliesslich tritt eine schmutzig rothviolette Färbung ein. Die gleichen Erscheinungen treten auf, wenn man das Narcotin in verdünnter Schwefelsäure (1 : 5) löst und die Lösung vorsichtig auf einer kleinen Flamme verdunstet. Erdmann'sches Reagens (s. S. 1368) löst das Narcotin allmälig mit schön rother, Froehde'sches Reagens (s. S. 1368) mit grünlicher Farbe auf. Wendet man eine concentrirtere Lösung von Ammoniummolybdat (auf 1 ccm Schwefelsäure etwa 0,05 Molybdat) an, so geht die anfänglich grünliche Färbung bald in ein schönes Kirschroth und vom Rande her in Blau über. Wird Narcotin in starker Salzsäure gelöst, die Lösung mit Bromwasser im geringen Ueberschuss versetzt und dann mit Calciumcarbonat neutralisirt, so tritt eine Rothfärbung auf.

Concentrirte Salpetersäure verwandelt das Narcotin schon in der Kälte unter reichlicher Entwickelung von rothen Dämpfen in ein rothes Harz, welches beim Erwärmen mit Kalilauge Methylamin entwickelt. Erwärmt man 1,25 Thle. Narcotin mit 3,5 Thln. Salpetersäure von 1,4 specif. Gewicht und 10 Thln. Wasser auf 49° C., so schmilzt es und löst sich allmälig auf. Beim Erkalten scheiden sich alsdann kleine Mengen von farblosen, in kaltem Wasser wenig, in siedendem Alkohol und Aether reichlich löslichen Nadeln von Teropiammon: $C^{30}H^{29}NO^{13}$, ab; durch Kochen mit Kalilauge wird letztere Verbindung unter Aufnahme von Wasser in Opiansäure: $C^{10}H^{10}O^5$, und Ammoniak zerlegt (Anderson). Aus der von dem Teropiammon getrennten Flüssigkeit wird durch Uebersättigen mit Kalilauge Cotarnin: $C^{12}H^{15}NO^4$, abgeschieden, während in der alkalischen Lösung Opiansäure: $C^{10}H^{10}H^5$, Hemipinsäure: $C^{10}H^{10}O^6$, Apophyllensäure: $C^8H^7NO^4$, und Meconin: $C^{10}H^{10}O^4$, verbleiben. Beim Erhitzen mit Braunstein und verdünnter Schwefelsäure wird das Narcotin unter schwacher Entwickelung von Kohlensäure in Cotarnin: $C^{12}H^{15}NO^4$, und in Opiansäure: $C^{10}H^{10}O^5$, verwandelt (Wöhler):

$$C^{22}H^{23}NO^7 + O + H^2O = C^{12}H^{15}NO^4 + C^{10}H^{10}O^5.$$

Bei Anwendung von Braunstein und Salzsäure entsteht gleichzeitig auch Hemipinsäure: $C^{10}H^{10}O^6$. Die gleichen Zersetzungsproducte: Cotarnin, Opiansäure, bezüglich Hemipinsäure, werden aus dem Narcotin gebildet, wenn dessen salzsaure Lösung mit überschüssigem Platinchlorid erhitzt wird, ebenso bei der Oxydation desselben mit Chromsäure, sowie mit Kaliumpermanganat in alkalischer und in saurer Lösung. Durch anhaltendes Kochen mit Wasser wird das Narcotin zunächst in Opiansäure: $C^{10}H^{10}O^5$, und in Hydrocotarnin: $C^{12}H^{15}NO^3$, gespalten (Hesse, Wright):

$$C^{22}H^{23}NO^7 + H^2O = C^{10}H^{10}O^5 + C^{12}H^{15}NO^3,$$

allmälig entstehen jedoch Meconin: $C^{10}H^{10}O^4$, und Cotarnin: $C^{12}H^{15}NO^4$:

$$C^{10}H^{10}O^5 + C^{12}H^{15}NO^3 = C^{10}H^{10}O^4 + C^{12}H^{15}NO^4.$$

Hydrocotarnin wird neben Meconin: $C^{10}H^{10}O^4$, auch gebildet bei der Behandlung von Narcotin mit Zink und verdünnter Salzsäure. Wird das Narcotin längere Zeit mit concentrirter Chlor- oder Jodwasserstoffsäure, oder mit einem Gemisch gleicher Volume concentrirter Schwefelsäure und Wasser erhitzt, so treten successive drei Methylgruppen aus und es entstehen drei

neue, bis jetzt nur wenig studirte Basen: $C^{21}H^{21}NO^7$, $C^{20}H^{19}NO^7$ und $C^{19}H^{17}NO^7$ (Matthiessen). In trockenem Chlorgase nimmt das Narcotin eine rothbraune, im Bromdampfe eine pomeranzengelbe, im Joddampfe eine gelbbraune Farbe an. Chlorwasser färbt die Lösung des Narcotins gelbgrün, auf Zusatz von Ammoniak nimmt das Gemisch eine rothbraune Farbe an. Wird Narcotin in alkoholischer Lösung längere Zeit mit Jod gekocht, so geht es in Opiansäure: $C^{10}H^{10}O^5$, und Tarkoninmethyljodid: $C^{11}H^9NO^3.CH^3J$, bezüglich dessen Jodsubstitutions- oder Jodadditionsproducte über (Jörgensen, Roser):

$$C^{22}H^{23}NO^7 + 4\,J + H^2O = C^{10}H^{10}O^5 + C^{11}H^9NO^3.CH^3J + 3\,HJ.$$

Wird es mit Wasser auf 250° C. erhitzt, so tritt unter Bildung von Trimethylamin tiefer greifende Zersetzung ein. Letztere Verbindung bildet sich auch, neben Methylamin und anderen, vielleicht der Pyridinreihe angehörenden Basen, beim Erhitzen des Alkaloids mit festem Kali- oder Natronhydrat. Beim Kochen mit concentrirter Kalilauge oder beim Erwärmen mit Barytwasser wird das Narcotin gelöst, indem es in die Salze der wenig beständigen Narcotinsäure übergeht.

Mit Säuren verbindet sich das Narcotin zu sauer reagirenden, meist nicht krystallisirbaren, in Wasser und Alkohol löslichen Salzen. Die Narcotinsalze schwächerer Säuren werden durch viel Wasser, die der flüchtigen Säuren schon beim Eindampfen ihrer Lösungen unter Abscheidung von Narcotin zerlegt. Eisenchlorid ruft in diesen Salzlösungen keine Blaufärbung hervor. Ammoniak, ätzende, kohlensaure und saure kohlensaure Alkalien scheiden das Narcotin aus seinen Salzlösungen als weisses, krystallinisches, in einem Ueberschuss der Fällungsmittel unlösliches Pulver ab. Auch Natriumacetat[1]), Kaliumdichromat und Natriumphosphat scheiden aus Narcotinsalzlösungen freies Narcotin ab. Papaverin verhält sich ebenso.

Durch sein Verhalten gegen Jodalkyle kennzeichnet sich das Narcotin als eine tertiäre Base. Ueber die Constitution des Narcotins vergl. S. 1441.

Das Narcotin hat zeitweilig eine beschränkte arzneiliche Anwendung gefunden. Im Vergleiche mit den übrigen Opiumalkaloiden besitzt das Narcotin nur eine geringe Wirksamkeit.

Für den Nachweis des Narcotins in toxikologischen Fällen ist es bemerkenswerth, dass dasselbe schon aus saurer Lösung mit Chloroform ausgeschüttelt werden kann. Benzol, Petroleumäther und Amylalkohol entziehen der sauren Lösung kein Narcotin. Bei einer Vergiftung mit Opium kann durch dieses Verhalten das Narcotin leicht von dem Morphin, Codeïn, Thebaïn und Narceïn getrennt werden (vergl. S. 1366). Papaverin wird von Chloroform zum Theil auch schon aus saurer Lösung aufgenommen. Von dem Morphin lässt sich das Narcotin leicht durch seine Löslichkeit in Aether und Benzol, sowie durch seine Unlöslichkeit in essigsäurehaltigem Wasser (1 ccm Wasser, 2 Tropfen Essigsäure) trennen. Von den allgemeinen Alkaloidreagentien zeichnen sich Phosphomolybdänsäure, Jod-Jodkalium, Kalium-Quecksilberjodid und Kalium-Wismuthjodid durch besondere Empfindlichkeit aus (noch in einer Verdünnung von 1 : 5000). Zur Nachweisung des Alkaloids dient besonders sein Verhalten gegen concentrirte Schwefelsäure und gegen Froehde'sches Reagens (s. oben).

---

[1]) Von den bekannteren Opiumalkaloiden werden durch Natriumacetat ausser Narcotin noch Papaverin und Narceïn als freie Basen gefällt, nicht dagegen Morphin, Codeïn und Thebaïn.

Das Cotarnin:

$C^{12}H^{15}NO^4$ oder $CH^2<\begin{matrix}O\\O\end{matrix}>C^6H(O.CH^3)<\begin{matrix}COH\\CH^2—CH^2—NH.CH^3,\end{matrix}$

welches als Oxydations- und Spaltungsproduct des Narcotins auftritt (vergl. oben), wird am leichtesten durch Erwärmen von 1 Thl Narcotin mit 2,8 Thln. Salpetersäure von 1,4 specif. Gewicht und 8 Thln. Wasser auf 49° C. erhalten. Scheiden sich beim Erkalten keine Flocken mehr aus, so ist die Lösung zu filtriren und das gebildete Cotarnin mit Kalilauge zu fällen. Dasselbe krystallisirt aus Benzol in farblosen, sternförmig gruppirten, bei 132° C. schmelzenden Nadeln, welche sich schwer in siedendem Wasser, leicht in Alkohol und Aether, nicht dagegen in Kalilauge lösen. Es ist eine einsäurige, schwach alkalisch reagirende, sehr bitter schmeckende, secundäre Base, welche mit Säuren leicht lösliche, gut krystallisirende Salze bildet. Von diesen Salzen ist das salzsaure: $C^{12}H^{15}NO^4$, $HCl + H^2O$, welches farblose oder blassgelbliche, feine Nadeln bildet, als „Stypticin" arzneilich empfohlen.

Mit Hydroxylamin verbindet es sich zu Cotarninoxim: $C^{12}H^{15}NO^3 : N.OH$; farblose, bei 165 bis 168° C. schmelzende Prismen, die in Wasser unlöslich sind. Durch Kochen mit verdünnter Salpetersäure wird das Cotarnin in Apophyllensäure: $C^8H^7NO^4$, verwandelt; gleichzeitig entsteht salpetersaures Methylamin, jedoch keine sogenannte Cotarninsäure: $C^{11}H^{12}O^6$ (Vongerichten). Die Apophyllensäure ist einbasisch. Sie bildet farblose Rhombenoctaëder oder kurze, bei 241 bis 242° C. schmelzende Nadeln. Beim Erhitzen mit Salzsäure auf 240 bis 250° C. geht sie unter Abspaltung von Chlormethyl in Cinchomeronsäure: $C^5H^3N(CO.OH)^2$ (vergl. S. 1331), über. Beim Erhitzen mit CH^3J und KOH in methylalkoholischer Lösung geht letztere Säure wieder in Apophyllensäure über (Roser).

Wird Cotarnin mit $KMnO^4$ bei gewöhnlicher Temperatur oxydirt, so werden Oxycotarnin: $C^{12}H^{13}NO^4 + H^2O$, vom Schmelzp. 70° C., Cotarnmethylimid: $C^{11}H^9NO^5$, vom Schmelzp. 205,5° C., Oxalsäure und Cotarnsäure (s. unten) gebildet (Wulf).

Durch Reduction mit Zink und Salzsäure geht das Cotarnin in Hydrocotarnin: $C^{12}H^{15}NO^3 + {}^1/_2H^2O$, über (s. S. 1509). Letzteres wird durch oxydirend wirkende Agentien wieder in Cotarnin verwandelt. Wird Cotarnin mit CH^3J erwärmt, so wird neben jodwasserstoffsaurem Cotarnin Methylcotarninmethyljodid: $C^{12}H^{12}(CH^3)NO^3.CH^3J + H^2O$, in langen, gelben, bei 222° C. schmelzenden, in Wasser schwer löslichen Nadeln gebildet. Beim Kochen mit Natronlauge zerfällt letzteres in Trimethylamin und Cotarnon: $C^{11}H^{10}O^4$ (Roser):

$$[C^{12}H^{12}(CH^3)NO^3.CH^3J + H^2O] + \left\{\begin{matrix}NaOH\\\\\end{matrix}\right. = N(CH^3)^3 + C^{11}H^{10}O^4 + NaJ + H^2O.$$

Das Cotarnon: $C^{11}H^{10}O^4$ oder $CH^2<\begin{matrix}O\\O\end{matrix}>C^6H(O.CH^3)<\begin{matrix}COH\\CH=CH^2,\end{matrix}$

bildet rautenförmige, bei 78° C. schmelzende Blättchen, die in Wasser unlöslich sind. Es verbindet sich mit Hydroxylamin. Kaliumpermanganat oxydirt es zu Cotarnsäure: $C^8H^6O^3(CO.OH)^2$, welche farblose, bei 178° C., unter Zersetzung schmelzende Täfelchen bildet. Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und amorphem Phosphor auf 160° C. geht die Cotarnsäure in Gallussäure: $C^6H^2(OH)^3—CO.OH$, über (Roser).

Durch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 140 bis 150° C. wird das Cotarnin unter Abspaltung von Chlormethyl in das salzsaure Salz der Cotarnaminsäure: $C^{11}H^{11}NO^3$, $HCl + H^2O$, welches aus Wasser in

weissen Nadeln krystallisirt, verwandelt (Vongerichten). Durch Einwirkung von Brom auf Cotarnin und durch Erhitzen der hierbei entstehenden Bromadditions-, bezüglich Bromsubstitutionsproducte des Cotarnins für sich oder mit Wasser oder mit Salzsäure werden verschiedene, basische Eigenschaften besitzende Verbindungen gebildet, welche als Tarconin: $C^{11}H^9NO^3$, Nartin: $C^{20}H^{16}N^2O^6$, Cupronin: $C^{21}H^{18}N^2O^6$, Tarnin: $C^{10}H^9NO^3$, Cuprin: $C^{11}H^7NO^3$, Dibromapophyllin: $C^{14}H^{10}Br^4N^2O^4$, bezeichnet werden.

Die Hemipinsäure: $C^{10}H^{10}O^6$, welche neben Cotarnin, Meconin, Opiansäure und Apophyllensäure bei der Oxydation des Narcotins gebildet wird, entsteht auch bei der Oxydation von Narceïn (Beckett, Wright), Berberin, Hydrastin und Corydalin (E. Schmidt), mit $KMnO^4$ in alkalischer Lösung. Sie krystallisirt aus heissem Wasser in grossen, farblosen, monoklinen Prismen mit verschiedenem Krystallwassergehalte ($^1/_2$ bis $2^1/_2$ Mol. H^2O). Sie ist mässig löslich in kaltem Wasser, leicht löslich in heissem Wasser, in Alkohol und in Aether. Wasserfrei schmilzt sie bei 162° C. Durch Bleiacetat wird sie aus ihren Lösungen krystallinisch gefällt. Wird die Hemipinsäure eine halbe Stunde lang auf 170° erhitzt oder sublimirt, so geht sie in Hemipinsäureanhydrid: $C^{10}H^8O^5$, welches nach dem Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol bei 166° C. schmilzt, über. Beim Erhitzen mit starker Salzsäure zerfällt sie in Protocatechusäure (s. S. 1083), Methylchlorid und Kohlensäureanhydrid; bei dreistündigem Erhitzen mit verdünnter Salzsäure (1 g Hemipinsäure, 2 ccm Salzsäure von 1,19 specif. Gewicht, 7 ccm Wasser) auf 160 bis 170° C. entsteht neben den genannten Verbindungen noch Isovanillinsäure (s. S. 1084). Bei der Destillation mit Natronkalk wird Dimethylbrenzcatechin: $C^6H^4(OCH^3)^2$ (s. S. 1007), und Kohlensäureanhydrid gebildet. Mit Kalihydrat geschmolzen, liefert die Hemipinsäure Protocatechusäure. Mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt, liefert sie Rufiopin (s. S. 1135).

Meta-Hemipinsäure: $C^{10}H^{10}O^6$, welche bei der Oxydation von Papaverin und Laudanin mit Kaliumpermanganat entsteht (Goldschmiedt), bildet farblose, bei 174 bis 175° C. schmelzende Krystalle, die sich mit 1 und 2 Mol. H^2O in Formen des rhombischen Systems abscheiden. Das durch wiederholte Sublimation gewonnene Anhydrid der Meta-Hemipinsäure schmilzt bei 175° C. Die Meta-Hemipinsäure ist in Wasser schwerer löslich, als die Hemipinsäure. Beim Schmelzen mit Kalihydrat liefert sie Protocatechusäure. Mit starker Jodwasserstoffsäure erhitzt, spaltet sie sich in CH^3J und Normetahemipinsäure: $C^6H^2(OH)^2(CO.OH)^2 + H^2O$, Dioxyphtalsäure; glänzende, bei 247,5° C. schmelzende, rhombische Prismen, die in Wasser und Alkohol leicht löslich sind. Eisenchlorid färbt die wässerige Lösung der Normetahemipinsäure grün. Kurze Zeit mit starker Salpetersäure gekocht, geht die Meta-Hemipinsäure in Dinitro-Veratrol: $C^6H^2(NO^2)^2(O.CH^3)^2$, über; gelbe, bei 131,5° C. schmelzende Nadeln.

Isohemipinsäure: $C^{10}H^{10}O^6$, durch Oxydation der Isoopiansäure entstehend, bildet farblose, in Wasser fast unlösliche Nadeln, die bei 245 bis 246° C. schmelzen.

Die Opiansäure: $C^{10}H^{10}O^5$, bildet farblose, feine, bei 144° C. schmelzende Prismen, die in kaltem Wasser schwer löslich sind. Bei der Oxydation liefert sie Hemipinsäure, bei der Reduction mit Natriumamalgam oder mit Zink und Schwefelsäure Meconin, beim Erhitzen mit Natronlauge Meconin und Hemipinsäure. Durch Erhitzen mit Salzsäure wird sie in Protocatechusäurealdehyd (s. S. 1033), Kohlensäureanhydrid und Chlormethyl gespalten.

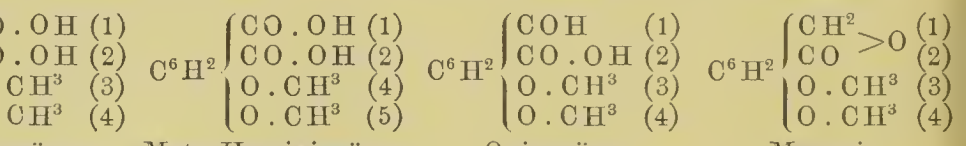
Wird Opiansäure mit etwas concentrirter Schwefelsäure erhitzt, so entsteht eine intensive Rothfärbung von gebildetem Rufiopin (s. S. 1135). Salzsaures Hydroxylamin führt die Opiansäure beim Kochen in alkoholischer Lösung in das in feinen, bei 229° C. schmelzenden Nadeln krystallisirende Hemipinimid: $C^6H^2(O.CH^3)^2<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>NH$, über.

Isoopiansäure: $C^{10}H^{10}O^5$, welche in Beziehung zur Vanillinsäure steht, bildet feine, bei 210 bis 211° C. schmelzende Nadeln.

Das Meconin: $C^{10}H^{10}O^4$ (Opianyl), ist in einer Menge von etwa 0,3 Proc. in dem Opium (Dublanc, Couerbe), in geringer Menge auch in der Wurzel von *Hydrastis canadensis* (Freund) enthalten. Es bildet sich neben Cotarnin beim längeren Kochen von Narcotin mit Wasser (s. oben), sowie bei der Einwirkung von nascirendem Wasserstoff oder von Natronlauge auf Opiansäure. Auch beim Erhitzen von Hydrastin mit Eisessig entsteht, neben anderen Körpern, Meconin (E. Schmidt). Synthetisch ist das Meconin durch Sublimation einer Säure der Formel $C^{11}H^{12}O^7$ (Abspaltung von CO^2 und H^2O) erhalten worden, welche durch Verseifung des Condensationsproductes von Chloral mit 2, 3-Dimethoxybenzoësäure-Methyläther durch Natronlauge gebildet wird (P. Fritsch). Es bildet glänzende, farblose, bei 102,5° C. schmelzende Nadeln, welche schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser, sowie in Alkohol und in Aether löslich sind. In Aetzalkalien löst es sich auf zu Salzen der im freien Zustande nicht bekannten Meconinsäure: $C^{10}H^{12}O^5$.

Pseudomeconin: $C^{10}H^{10}O^4$, wird beim Kochen von Hemipinsäureanhydrid mit Zinkstaub und Eisessig erhalten. Farblose, bei 123 bis 124° C. schmelzende Nadeln, die in Wasser schwer löslich sind.

Nachstehende Formeln mögen die Beziehungen zwischen Hemipinsäure, Meta-Hemipinsäure, Opiansäure und Meconin erläutern:



Hemipinsäure Meta-Hemipinsäure Opiansäure Meconin.

Isonarcotin: $C^{21}H^{23}NO^7$, resultirt bei 12stündiger Einwirkung von 73procentiger Schwefelsäure auf ein Gemisch äquivalenter Mengen von Opiansäure und Hydrocotarnin bei gewöhnlicher Temperatur. Weisse, bei 194° C. schmelzende Nadeln, die in alkoholischer Lösung alkalisch reagiren. Optisch inactiv. Das Isonarcotin ist unlöslich in Wasser und Alkalien, wenig löslich in Aether, leicht löslich in siedendem Benzol. Reine Schwefelsäure löst es mit carminrother Farbe (Liebermann).

Narceïn: $C^{23}H^{27}NO^8 + 3H^2O$.

Das im Jahre 1832 von Pelletier entdeckte, dem Narcotin sehr nahestehende Narceïn findet sich in einer Menge von 0,1 bis 0,4 Proc. im Opium vor. Ob dasselbe auch in den reifen Kapseln des blausamigen Mohns vorkommt (Winckler), ist zweifelhaft. Die chemische Natur des Narceïns erforschten besonders Roser und Freund. Ueber die Darstellung dieses Alkaloids s. S. 1493.

Zur Darstellung von Narceïn aus Narcotin führt man letzteres zunächst in Narcotinmethylchlorid: $C^{22}H^{23}NO^7.CH^3Cl$, über, bringt dasselbe mit einer

äquivalenten Menge von Natronlauge zusammen und leitet hierauf Wasserdampf in diese Lösung ein:

$$C^{22}H^{23}NO^7.CH^3Cl + NaOH = NaCl + C^{23}H^{27}NO^8.$$

Das beim Erkalten des Reactionsproductes ausgeschiedene Narceïn (früher als Pseudonarceïn bezeichnet) ist durch Umkrystallisation aus heissem Wasser oder aus verdünntem Alkohol zu reinigen (Freund).

Das Narceïn krystallisirt in langen, weissen, glänzenden, häufig zu Büscheln vereinigten oder verfilzten Nadeln von schwach bitterem, hinterher styptischem Geschmack. Gegen Pflanzenfarben verhält es sich indifferent. Das aus Wasser krystallisirte Narceïn enthält 3 Mol. Krystallwasser, welche bei 100° C. entweichen. Das Narceïn schmilzt im lufttrockenen Zustande bei 165,2° C. Bei höherer Temperatur entwickelt es nach Häringslake riechende Dämpfe (Trimethylamin?); bei nicht zu langem und zu starkem Erhitzen giebt alsdann der Rückstand an Wasser eine Substanz ab, die sich mit Eisenchlorid schwarzblau färbt (Hesse). In kaltem Wasser ist das Narceïn nur wenig (bei 13° C. 1 : 1285) löslich, leichter löst es sich in kochendem Wasser. Die heiss gesättigte Lösung erstarrt beim Erkalten zu einem Krystallbrei. Wässeriges Ammoniak, Kali- oder Natronlauge lösen es leichter auf als Wasser. Auch in kaltem Alkohol, Chloroform und Amylalkohol ist das Narceïn schwer löslich, leichter löslich aber in der Wärme. In Aether, Benzol und Petroleumäther ist es unlöslich. Die Lösungen des Narceïns sind optisch inactiv.

Concentrirte Schwefelsäure löst das Narceïn (noch 0,1 mg) mit graubrauner Farbe, die bei längerem Stehen (nach 24 Stunden), sogleich beim Erwärmen in Blutroth übergeht. Erwärmt man eine Spur Narceïn in einer Porcellanschale mit verdünnter Schwefelsäure, so tritt, wenn die Säure hinreichend concentrirt geworden ist, eine schön violettrothe Färbung auf, die bei längerer Erhitzung in Kirschroth übergeht. Bringt man nach dem Erkalten in diese kirschrothe Flüssigkeit eine Spur Salpetersäure, so entstehen darin blauviolette Streifen (Plugge). Froehde'sches Reagens (siehe S. 1368) ruft zunächst eine braungrüne, allmälig in Grün und endlich in Blutroth übergehende Färbung hervor; bei gelinder Erwärmung tritt rasch eine Rothfärbung ein. Erwärmt man etwas beträchtlichere Mengen von Narceïn gelinde mit concentrirterem Froehde'schem Reagens (auf 1 ccm Schwefelsäure 0,05 g Molybdat) bis zum Auftreten der Rothfärbung und lässt dann erkalten, so nimmt die Lösung allmälig vom Rande her eine intensiv blaue, sehr beständige Färbung an. Erdmann's Reagens (s. S. 1368) und concentrirte Salpetersäure lösen das Narceïn mit gelber Farbe auf. Uebergiesst man das Narceïn auf einem Uhrglase mit Chlorwasser und setzt alsdann unter Umrühren einige Tropfen Ammoniak hinzu, so entsteht sofort eine tief rothe Färbung, welche durch einen Ueberschuss von Ammoniak, sowie auch beim Erwärmen nicht verschwindet (Vogel). Jodwasser und Joldampf färben festes Narceïn, ähnlich der Stärke, intensiv blau (Dragendorff). Kalium-Zinkjodid [1]) ruft noch in einer 1 : 1000 verdünnten Lösung des Alkaloids (bei 0,5 mg) eine Abscheidung von weissen, haarförmigen Krystallen hervor, welche nach einiger Zeit eine blaue Färbung annehmen. Die Blaufärbung tritt sofort ein, wenn man dem Kalium-Zinkjodid etwas Jodlösung zusetzt (Dragendorff, Stein). Wird Narceïn eine Stunde lang mit concentrirter Salzsäure auf 100° C. erhitzt, so verliert es die Krystallisationsfähigkeit; die hierdurch entstehende Base $C^{23}H^{27}NO^8$ ist amorph und giebt

[1]) 10 Thle. ZnJ^2, 20 Thl. KJ und 70 Thle. Wasser.

amorphe Salze. Die Lösung der letzteren wird durch Eisenchlorid violett gefärbt (Wright). Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid findet eine Abspaltung von 1 Mol. Wasser aus dem Narceïn und Bildung von krystallisirbarem Aponarceïn: $C^{23}H^{25}NO^7$, statt. Nascirender Wasserstoff entzieht dem Narceïn einen Theil des Sauerstoffgehaltes; durch Eisenchlorid oder durch Kaliumdichromat und Schwefelsäure, sowie durch Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung wird es unter Bildung von Hemipinsäure zersetzt (Beckett, Wright).

Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in saurer Lösung entsteht nach Claus und Meixner Narceïnsäure: $C^{15}H^{15}NO^8 + 3H^2O$, welche glänzende, bei 184° C. schmelzende Kryställchen bildet. Ueber 184° C. zerfällt sie in Dimethylamin: $NH(CH^3)^2$, und Dioxynaphtalindicarbonsäure: $C^{12}H^8O^6$, welche bei 162° C. schmilzt und ohne Zersetzung sublimirt. M. Freund konnte Narceïnsäure aus reinem Narceïn nicht erhalten. Beim Kochen mit Kalihydrat werden Ammoniak, Dimethylamin, Trimethylamin und andere Körper gebildet. Mit Kalihydrat geschmolzen, entsteht Protocatechusäure.

Durch das Verhalten gegen Alkyljodide kennzeichnet sich das Narceïn als eine tertiäre Base. Narceïnmethyljodid: $C^{23}H^{27}NO^8.CH^3J$, wird durch halbstündiges Kochen mit Kalilauge von 30 Proc. in Trimethylamin: $N(CH^3)^3$, und Narceonsäure: $C^{21}H^{20}O^6$, gespalten. Letztere bildet, aus absolutem Alkohol umkrystallisirt, kleine, platte, bei 203 bis 204° C. schmelzende Rhomboëder.

Da das Narceïn eine Carboxylgruppe enthält, liefert es sowohl mit Basen Salze, als auch mit Alkoholen ätherartige Verbindungen. Bringt man Narceïn mit Natronlauge von 33 Proc. zusammen und erwärmt auf 60 bis 70° C., so resultirt eine weisse, krystallinische Masse von Narceïnnatrium: $C^{23}H^{26}NaNO^8$. Presst man diese Masse zwischen Thonplatten, löst sie alsdann in Alkohol auf und fügt dieser Lösung vorsichtig Aether zu, so scheidet sich dieses Salz in weissen Prismen ab. CO^2 scheidet aus der wässerigen Lösung des Narceïnnatriums wieder Narceïn ab.

Als Antispasmin wird eine Doppelverbindung von Narceïnnatrium mit Natriumsalicylat: $C^{23}H^{26}NaO^8 + 3C^7H^5NaO^3$, arzneilich empfohlen. Zu deren Darstellung wird Narceïn in einer berechneten Menge Natronlauge gelöst und die Lösung mit Natriumsalicylat bei mässiger Wärme eingetrocknet. Weissliches, etwas hygroskopisches, in Wasser sehr leicht lösliches Pulver, welches etwa 50 Proc. Narceïn enthält.

Narceïnäther werden in Gestalt ihrer gut krystallisirenden Hydrochloride gebildet, wenn Narceïn in dem betreffenden Alkohol suspendirt und diese Mischung nach Zusatz von Salzsäure einige Stunden im Wasserbade erwärmt wird. Der salzsaure Narceïnäthyläther: $C^{23}H^{26}(C^2H^5)NO^8$, HCl, bildet farblose, bei 206 bis 207° C. schmelzende Krystalle.

Obschon das Narceïn nur eine sehr schwache Base ist, so verbindet es sich doch auch mit Säuren zu krystallisirbaren, jedoch nicht sehr beständigen Salzen. Das salzsaure Narceïn: $C^{23}H^{27}NO^8$, HCl + $3H^2O$, scheidet sich aus einer Lösung aus Narceïn in überschüssiger Salzsäure in farblosen, in Wasser und Alkohol leicht löslichen Nadeln aus. Durch Erwärmen mit viel Wasser erleidet das Salz eine Zersetzung. Das schwefelsaure Narceïn: $C^{23}H^{27}NO^8$, $H^2SO^4 + 11H^2O$, krystallisirt aus seiner concentrirten, viel freie Schwefelsäure enthaltenden Lösung in farblosen Prismen; aus verdünnten und weniger sauren Lösungen scheiden sich Verbindungen von anderer Zusammensetzung (+ $2H^2O$) aus. Kochendes Wasser zerlegt die Narceïnsulfate in Narceïn und Schwefelsäure.

Das Narceïn findet eine beschränkte arzneiliche Anwendung.

Für den Nachweis des Narceïns in toxikologischen Fällen ist es von Wichtigkeit, dass dasselbe von Aether, Benzol und Petroleumäther weder aus saurer noch aus alkalischer Lösung aufgenommen wird. Amylalkohol und Chloroform entziehen dieses Alkaloid nur zum Theil seiner sauren oder alkalischen Lösung. Phosphomolybdänsäure, Kalium-Wismuthjodid, Kalium-Quecksilberjodid und Jod-Jodkalium zeigen das Narceïn noch in einer Verdünnung von 1 : 10 000 an. Zur näheren Charakterisirung des Narceïns dient besonders sein Verhalten gegen Schwefelsäure, Froehde'sches Reagens, Jodwasser und Kalium-Zinkjodid (s. oben).

Das Lanthopin: $C^{23}H^{25}NO^4$, bildet ein weisses, krystallinisches, aus mikroskopischen Prismen bestehendes Pulver, welches kaum in Alkohol, Aether und Benzol löslich ist, sich aber ziemlich leicht in Chloroform löst. Es besitzt keinen Geschmack und ist indifferent gegen Lackmuspapier. Concentrirte Schwefelsäure löst das Lanthopin mit schwach violetter, beim Erhitzen in Dunkelbraun übergehender Farbe. Concentrirte Salpetersäure verwandelt es in ein dunkelrothes, sich allmälig mit orangerother Farbe auflösendes Harz (Hesse).

Das Gnoscopin: $C^{34}H^{36}N^2O^{11}$ (?), nach T. und H. Smith's neueren Untersuchungen isomer mit Narcotin: $C^{22}H^{23}NO^7$, soll aus letzterem beim Erhitzen mit Eisessig auf 130° C. entstehen. Dasselbe krystallisirt aus Alkohol in dünnen, bei 228° C. schmelzenden Nadeln, welche unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol (1 : 1500) sind. In Kalilauge ist es unlöslich. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit gelblicher, auf Zusatz einer Spur Salpetersäure in ein beständiges Roth übergehender Farbe.

Tritopin: $C^{42}H^{54}N^2O^7$, krystallisirt aus Alkohol in durchsichtigen, bei 182° C. schmelzenden Prismen, die leicht löslich in Chloroform, schwer löslich in Aether und in kaltem Alkohol sind. Durch Ammoniak wird es aus seinen Salzlösungen gefällt, Natronlauge löst es, im Ueberschusse angewendet, wieder auf. Die Salze des Tritopins sind krystallisirbar; mit Ausnahme des Hydrojodids: $C^{42}H^{54}N^2O^7$, $2HJ + 4H^2O$, lösen sie sich in Wasser leicht auf. Concentrirte Schwefelsäure wird durch einen Tritopinkrystall zunächst nicht gefärbt, beim Zerdrücken desselben tritt allmälig eine Rosafärbung ein. Beim Erwärmen tritt zunächst eine smaragdgrüne, später eine indigblaue Färbung auf (Kauder).

Xanthalin: $C^{37}H^{36}N^2O^9$ (?), wird von T. und H. Smith ein Opiumalkaloid benannt, welches eine gewisse Aehnlichkeit mit dem Chelerythrin (s. dort) zeigt. Es soll ein weisses, krystallinisches, bei 206° C. schmelzendes Pulver bilden, welches sich in verdünnten Säuren mit gelber Farbe löst. Die Salze des Xanthalins sind gelb gefärbt. Durch Reductiou in saurer Lösung soll es in Hydroxanthalin: $C^{37}H^{38}N^2O^9$, übergehen; farblose, bei 137° C. schmelzende Krystalle, in concentrirter Schwefelsäure mit tief violetter Farbe löslich.

Das Opianin, welches früher als ein eigenthümliches Alkaloid des Opiums angesehen wurde, ist identisch mit dem Narcotin. Das sogenannte Porphyroxin (Opin), welches als der rothfärbende Bestandtheil des Opiums betrachtet wurde, besteht aus einem Gemenge verschiedener Opiumalkaloide. Ob das Oxynarcotin, Metamorphin und das Deuteropin als eigenthümliche Basen des Opiums anzusehen sind, ist noch zweifelhaft.

Homonarceïn: $C^{24}H^{29}NO^8 + 3H^2O$, wird entsprechend dem

Narceïn (siehe S. 1526) aus Narcotinäthylchlorid dargestellt. Farblose, gegen 173° C. schmelzende Nadeln.

Chelidoniumbasen.

Chelidonin, α-Homochelidonin, β-Homochelidonin, γ-Homochelidonin, Chelerythrin, Protopin (s. S. 1517).

Chelidonin und Chelerythrin wurden 1839 von Probst entdeckt; in neuerer Zeit beschäftigte sich mit der Untersuchung der Chelidoniumbasen besonders E. Schmidt, im Verein mit Selle, Tietz, Koenig, Wintgen, Fischer.

Das Chelidonin: $C^{20}H^{19}NO^5 + H^2O$, findet sich in der Wurzel von *Stylophoron diphyllum*, sowie neben Chelerythrin: $C^{21}H^{17}NO^4$, α-Homochelidonin: $C^{21}H^{21}NO^5$, β-Homochelidonin: $C^{21}H^{23}NO^5$, und Protopin: $C^{20}H^{19}NO^5$ (s. S. 1517), vermuthlich zum Theil gebunden an Chelidonsäure (s. S. 702), in dem Kraute, den unreifen Samenkapseln und besonders in der Wurzel von *Chelidonium majus*. Zur beginnenden Blüthezeit ist der Gehalt an Alkaloiden am geringsten. Zur Darstellung desselben extrahirt man die Chelidoniumwurzel mit schwefelsäurehaltigem Wasser, fällt den Auszug mit Ammoniak, wäscht den Niederschlag aus, presst ihn und löst ihn in schwefelsäurehaltigem Alkohol. Nach dem Abdestilliren des Alkohols fällt man abermals mit Ammoniak, entzieht alsdann dem bei gelinder Wärme getrockneten Niederschlag durch Aether das Chelerythrin, löst den Rückstand in wenig schwefelsäurehaltigem Wasser und scheidet das Chelidonin durch Zusatz von concentrirter Salzsäure als Chlorhydrat ab. Nach wiederholter Umkrystallisation wird letzteres Salz durch Ammoniak zerlegt und die freie Base endlich aus siedendem Weingeist oder aus einem Gemisch von Chloroform und Alkohol krystallisirt.

Das Chelidonin bildet farblose, glasglänzende, geruchlose, bitter schmeckende, alkalisch reagirende, monokline Tafeln, die 1 Mol. Krystallwasser enthalten, welches erst bei 120° C. vollständig entweicht. Es schmilzt bei 136° C.; mit den Wasserdämpfen ist es nicht flüchtig. In Wasser ist es unlöslich, in Alkohol und in Aether schwer löslich. Die Salze des Chelidonins sind krystallisirbar. Das Hydrochlorid ist in Wasser schwer- (1 : 325 bei 18° C.), in starker Salzsäure unlöslich. Das Goldchloriddoppelsalz: $C^{20}H^{19}NO^5$, $HCl + AuCl^3$, krystallisirt aus Alkohol in charakteristischen, braunen, glänzenden Nadeln.

Das Chelidonin ist eine tertiäre Base. Durch Kaliumpermanganat wird dasselbe in saurer und in alkalischer Lösung vollständig, unter Bildung von CO^2, NH^3, Methylamin und Oxalsäure, zersetzt. Aehnlich verhält sich Salpetersäure. In concentrirter Schwefelsäure löst sich das Chelidonin zunächst mit gelber, dann mit bräunlicher, kirschrother und endlich violetter Farbe auf. Ist der Schwefelsäure zuvor eine Spur Salpetersäure zugesetzt, so färbt sich die Lösung grün. Vertheilt man Chelidonin in Zuckerlösung und setzt dann concentrirte Schwefelsäure zu, so entsteht eine rothviolette Färbung (Schneider). Froehde'sches Reagens (s. S. 1368) löst das Chelidonin zunächst mit gelber Farbe, die jedoch bald in Grün und allmälig in Blaugrün übergeht. Vanadinschwefelsäure löst dasselbe mit hellgrüner, alsbald in Dunkelgrün und Blaugrün übergehender Farbe.

Methoxylgruppen: $O.CH^3$, sind in dem Chelidonin nicht enthalten.

Das Chelerythrin: $C^{21}H^{17}NO^4$ (Chelin, Pyrrhopin), ist neben Chelidonin in *Chelidonium majus* und in der Wurzel von *Sanguinaria canadensis* enthalten (s. oben). Auch in der Wurzel von *Glaucium luteum*, von *Macleya cordata* und von *Eschscholtzia californica* kommen kleine Mengen von Chelerythrin vor. Das nach dem Verdunsten seiner ätherischen Lösung (s. oben) verbleibende terpentinartige Rohchelerythrin wird in salzsäurehaltigem Wasser gelöst, die Lösung nach dem Filtriren zur Trockne gebracht und der Rückstand nach dem Waschen mit Aether in wenig kaltem Wasser gelöst, wobei beigemengtes salzsaures Chelidonin zurückbleibt. Das aus letzterer Lösung durch Ammoniak gefällte Chelerythrin wird endlich nach dem Trocknen aus Essigäther umkrystallisirt. Ueber die Gewinnung des Chelerythrins aus der Wurzel von *Sanguinaria canadensis*, in welcher es in viel grösserer Menge vorkommt, als in der von *Chelidonium majus*, siehe unten.

Das Chelerythrin bildet farblose, häufig zu Krusten gruppirte, bitter schmeckende, rhombische Krystalle, welche bei 203° C. schmelzen und 1 Mol. Krystallalkohol: $C^2H^5.OH$, enthalten. In nicht ganz reinem Zustande sind diese Krystalle rosa gefärbt. Im reinen Zustande ist das Chelerythrin, mit Ausnahme von Chloroform, in allen Lösungsmitteln schwer löslich. Die Lösungen des Chelerythrins zeigen blaue Fluorescenz. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit gelber Farbe, die einen Stich ins Grünliche zeigt. Concentrirte Salpetersäure färbt sich zunächst gelb und alsdann braun. Froehde'sches Reagens ruft zunächst eine gelbe, dann olivengrüne und chlorophyllgrüne Färbung hervor. Vanadinschwefelsäure färbt sich violettroth, bordeauxroth und schliesslich braunroth. Die Salze des Chelerythrins sind intensiv eigelb gefärbt. Auf Zusatz von Ammoniak verschwindet diese Färbung vollständig, indem sich ein rein weisser Niederschlag von freiem Chelerythrin ausscheidet. Das Chelerythrin enthält zwei Methoxylgruppen: $O.CH^3$.

α- und *β*-Homochelidonin sowie Protopin bleiben der Hauptmenge nach in dem ammoniakalischen Filtrat von der Darstellung des Chelidonins und Chelerythrins (s. oben) aus *Chelidonium majus*. Sie können daraus durch Ausschütteln mit Chloroform isolirt und durch ihre verschiedene Löslichkeit in Essigäther, bezüglich die verschiedene Löslichkeit der Hydrochloride in Wasser getrennt werden.

α-Homochelidonin: $C^{21}H^{21}NO^5$ oder $C^{19}H^{15}(O.CH^3)^2NO^3$, bildet wohlausgebildete, durchsichtige, bei 182° C. schmelzende, rhombische Krystalle, die leicht löslich in Chloroform, mässig leicht löslich in Alkohol und in Essigäther, schwer löslich in Aether sind. In Salzsäure, Schwefelsäure und Essigsäure ist die Base leicht löslich, in Salpetersäure schwer löslich. Concentrirte Schwefelsäure löst das *α*-Homochelidonin ohne Färbung, concentrirte Salpetersäure mit gelber, Erdmann'sches Reagens mit röthlichgelber und Vanadinschwefelsäure (s. S. 1368) mit röthlichgelber Farbe. Froehde'sches Reagens löst es mit schmutzig braungrüner, allmälig gelbbrauner Farbe.

β-Homochelidonin: $C^{21}H^{23}NO^5$ oder $C^{19}H^{17}(O.CH^3)^2NO^3$, welches sich auch in der Wurzel von *Sanguinaria canadensis* findet, bildet farblose, nadelförmige, zu Warzen gruppirte, bei 159° C. schmelzende Krystalle, die sich in den Löslichkeitsverhältnissen ähnlich verhalten wie das *α*-Homochelidonin, jedoch in Essigäther viel leichter löslich sind als letzteres. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit schön violetter, concentrirte Salpetersäure mit gelber, Erdmann'sches Reagens mit gelber, dann violetter und schliesslich blauvioletter Farbe. Froehde'sches Reagens löst es zunächst mit gelber, dann violetter, grüner, blauer und schliesslich moosgrüner Farbe. Vanadinschwefelsäure verhält sich ähnlich wie das Froehde'sche Reagens.

Chelidoxanthin und Chelidysin sind zwei wenig charakterisirte, kaum einheitliche Alkaloide, die nach Orlow in dem Kraut von *Chelidonium majus* vorkommen sollen.

Sanguinarin: $C^{20}H^{15}NO^4 + H^2O$, ist neben Chelerythrin, β- und γ-Homochelidonin und Protopin in der Wurzel von *Sanguinaria canadensis* enthalten. Auch in der Wurzel von *Chelidonium majus, Eschscholtzia californica, Glaucium luteum* und *Macleya cordata* ist Sanguinarin in kleiner Menge enthalten. Zur Darstellung des Sanguinarins etc. wird die gepulverte Sanguinariawurzel mit Essigsäure enthaltendem Alkohol erschöpft, der Auszug durch Destillation von Alkohol befreit und der Rückstand unter Umrühren in heisses Wasser gegossen. Die von dem ausgeschiedenen Harz getrennte Flüssigkeit wird hierauf mit Ammoniak im geringen Ueberschuss gefällt, der violett gefärbte Niederschlag (A) von der Mutterlauge (B) durch Coliren und Pressen möglichst getrennt, zur Reinigung wiederholt in verdünnter Essigsäure gelöst und von Neuem mit Ammoniak gefällt. Aus der Mutterlauge (B) lässt sich nach genügender Concentration durch Ausschütteln mit Chloroform β- und γ-Homochelidonin extrahiren, welche sich, nach dem Abdestilliren des Chloroforms, durch Umkrystallisiren aus Essigäther trennen lassen. γ-Homochelidonin scheidet sich in grossen farblosen Krystallen aus, während β-Homochelidonin, besonders aus den Mutterlaugen, in Nadeln auskrystallisirt.

Der gereinigte Niederschlag (A) wird nach dem Trocknen so oft mit Aether ausgekocht, als noch etwas von Belang in Lösung geht. Das Ungelöste enthält im Wesentlichen Sanguinarin und Protopin, welche durch Umkrystallisiren aus Essigäther und aus Aceton getrennt und gereinigt werden können. Die erzielten Aetherlösungen liefern nach dem Abdestilliren des Aethers einen braunen Rückstand, aus dem nach dem Extrahiren mit warmem Alkohol (C) eine weisse, krystallinische, im Wesentlichen aus Chelerythrin und Sanguinarin bestehende Masse resultirt. Letztere beiden Basen lassen sich durch oft wiederholte Umkrystallisation aus siedendem Essigäther, woraus sich zuerst das Chelerythrin ausscheidet, trennen. Auch aus dem Alkoholauszug (C) lässt sich noch Sanguinarin, sowie auch Protopin, in beträchtlicher Menge gewinnen.

Das Sanguinarin bildet weisse, meist büschelig gruppirte, bei 213° C. schmelzende Nadeln. Es ist in Alkohol, Essigäther, Chloroform und Aceton etwas leichter löslich als das Chelerythrin. Die Lösungen des Sanguinarins zeigen eine blauviolette Fluorescenz. Das Sanguinarin ist durch die blutrothe Färbung seiner Salze ausgezeichnet, während es selbst ungefärbt ist. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit dunkel rothgelber, concentrirte Salpetersäure mit braungelber Farbe. Froehde'sches Reagens färbt sich carminroth, dann rothgelb und schliesslich schmutzig braun. Vanadinschwefelsäure nimmt zunächst eine dunkelgrüne Farbe an, die aber bald über Violett in Bordeauxroth und Braun übergeht. Das Sanguinarin enthält eine Methoxylgruppe: $(O.CH^3)$.

γ-Homochelidonin: $C^{21}H^{23}NO^5$, ist in seinem Verhalten dem β-Homochelidonin (s. oben) sehr ähnlich. Beide Basen können durch Umkrystallisiren in einander übergeführt werden. Die grossen Krystalle, in denen sich das γ-Homochelidonin aus alkoholhaltigem Essigäther ausscheidet, verlieren jedoch bei 100° C. circa 11 Proc. (Essigäther) an Gewicht. Die getrocknete Base schmilzt dann bei 169° C. Das γ-Homochelidonin enthält zwei Methoxylgruppen: $O.CH^3$.

Puccin und Sanguinaria-Porphyroxin sind zwei wenig bekannte

Alkaloide, die nach Gibb, neben Sanguinarin, in der Wurzel von *Sanguinaria canadensis* enthalten sein sollen.

Das Glaucin: $C^{21}H^{25}NO^4$, kommt neben Protopin in dem Kraut von *Glaucium luteum* vor. Die Wurzel enthält besonders Protopin, neben sehr kleinen Mengen von Chelerythrin und Sanguinarin. Zu seiner Darstellung extrahirt man das Glauciumkraut mit essigsäurehaltigem Wasser, verdampft den Auszug auf ein kleines Volum und scheidet das Glaucin durch Ammoniak ab. Wird der ausgewaschene Niederschlag in wenig Salzsäure gelöst und diese Lösung sich selbst einige Zeit überlassen, so erstarrt dieselbe zu einem Krystallbrei von salzsaurem Glaucin. Aus letzterem kann das Glaucin durch Ammoniak abgeschieden, dann durch Chloroform ausgeschüttelt und schliesslich aus Aether umkrystallisirt werden. Das Glaucin bildet farblose, bei 119 bis 120° C. schmelzende Prismen, die in siedendem Wasser weich und klebrig werden. Dasselbe ist in Alkohol, Aether, Aceton und Chloroform ziemlich leicht löslich; von siedendem Wasser, Petroleumäther und Benzol wird nur wenig gelöst. Rechtsdrehend. Concentrirte Schwefelsäure löst es zunächst mit blassgelber, nach Verlauf von einigen Stunden jedoch in Blau übergehender Farbe. Salpetersäure vom specif. Gewicht 1,4 löst das Glaucin mit grüner, rasch in Rothbraun übergehender Farbe. Froehde'sches Reagens färbt sich zunächst grün, dann blau, indigblau und schliesslich violett. Vanadinschwefelsäure verhält sich ähnlich wie das Froehde'sche Reagens. Erdmann's Reagens (s. S. 1368) löst Glaucin mit hellblauer Farbe, die alsbald in ein sehr beständiges, tiefes Blau übergeht (Fischer).

Das Glaucopikrin soll nach Probst in der Wurzel von *Glaucium luteum*, neben Chelerythrin, enthalten sein. Die Base wird gewonnen, indem man aus dem mit essigsäurehaltigem Wasser bereiteten Auszug der Wurzel zunächst das Chelerythrin durch Ammoniak fällt und sie alsdann aus dem mit Essigsäure neutralisirten Filtrat durch Gerbsäure abscheidet. Die Reinigung geschieht in einer ähnlichen Weise wie die des Glaucins. Das Glaucopikrin bildet, aus Aether umkrystallisirt, weisse, bitter schmeckende, alkalisch reagirende Körner, die sich in Wasser, besonders in kochendem, lösen; in Alkohol ist es leicht, in Aether schwer löslich. Beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure färbt es sich dunkel grasgrün.

Das Fumarin (Peschier) des Krautes von *Fumaria officinalis* ist identisch mit dem Protopin (s. oben) — E. Schmidt —. Ueber die Natur der sonstigen Basen, welche in dem Fumariakraute enthalten sind, ist bisher nichts bekannt. Ein mit dem Protopin identisches Alkaloid soll neben Chelerythrin (s. oben) und Bocconin(?) in *Bocconia frutescens* (Battandier) und in *Adlumia cirrhosa* (Schlotterbeck) vorkommen.

Corydalisbasen.

Corydalin, Bulbocapnin, Corycavin, Corybulbin, Corytuberin, Corydin.

Die Knollen von *Corydalis cava* enthalten die vorstehenden und vielleicht noch einige andere Alkaloide. Das Gleiche ist auch bei *Corydalis nobilis* und anscheinend auch bei anderen Corydalisarten der Fall. Die Corydalisalkaloide sind in neuerer Zeit besonders von Freund und Josephy, Dobbie und Lauder, sowie von E. Schmidt, im Verein mit Ziegenbein und Martindale untersucht worden.

Zur Darstellung der Corydalisbasen werden die gepulverten Knollen von *Corydalis cava* mit heissem Alkohol erschöpft, der Auszug durch Destillation von Alkohol befreit und der filtrirte Rückstand (A), nach Uebersättigung

mit Ammoniak, wiederholt mit Aether ausgeschüttelt. Destillirt man hierauf den grössten Theil des Aethers ab, so scheiden sich beim Erkalten reichliche Mengen von Krystallen aus, die zunächst im Wesentlichen aus Bulbocapnin, bei weiterem Verdunsten aus einem Gemisch von Corydalin und Bulbocapnin bestehen. Zur Trennung dieser Basen löst man dieselben in verdünnter Salzsäure und versetzt diese Lösung mit Natronlauge im Ueberschuss. Hierdurch wird das Corydalin gefällt, während das Bulbocapnin in Lösung bleibt. Letzteres kann aus dieser Lösung durch Einleiten von CO^2 oder durch Ausschütteln mit Chloroform isolirt werden. Beim weiteren Verdunsten obiger ätherischer Lösung scheidet sich dann ein Gemisch von Corydalin, Bulbocapnin und Corycavin ab, aus welchem das Bulbocapnin durch seine Löslichkeit in Natronlauge (s. oben) entfernt, Corydalin und Corycavin, die hierin nicht löslich sind, durch ihre verschiedene Löslichkeit in Alkohol getrennt werden können. In den Mutterlaugen verbleibt Corydin.

Das Corybulbin lässt sich dem mit Aether erschöpften Extract (A), neben Bulbocapnin, durch Ausschütteln mit Chloroform entziehen. Aus diesem Gemisch lässt sich das Corybulbin leicht durch seine Schwerlöslichkeit in kochendem absolutem Alkohol isoliren. In dem mit Chloroform ausgeschüttelten Extract finden sich das Corytuberin, welches sich bei längerem Stehen allmälig krystallinisch ausscheidet, sowie Corydin und noch andere Basen.

Von den verschiedenen Corydalisalkaloiden kommt das Corydalin und das Bulbocapnin in den Corydalisknollen in bei Weitem grösster Menge vor.

Das Corydalin: $C^{22}H^{27}NO^4$ oder $C^{18}H^{15}N(O.CH^3)^4$, krystallisirt aus Alkohol in flachen, farblosen, bei 134 bis 135° C. schmelzenden Prismen, welche leicht löslich in heissem Alkohol und in Chloroform sind. Am Licht und bei 100° C. nehmen die Krystalle eine gelbe Farbe an. Corydalin ist stark rechtsdrehend. Seine Salze sind im Allgemeinen gut krystallisirbar. Durch sein Verhalten gegen Jodalkyl kennzeichnet es sich als eine tertiäre Base. Wird das Corydalin mit alkoholischer Jodlösung auf 100° C. erhitzt, so geht es in das jodwasserstoffsaure Dehydrocorydalin: $C^{22}H^{23}NO^4$, $HJ + 2H^2O$, bezüglich dessen Perjodid über. Die Salze des Dehydrocorydalins zeigen durch ihre gelbe Farbe und durch ihre Reaction eine grosse Aehnlichkeit mit denen des Berberins. Auch mit Aceton, Chloroform und Wasserstoffpolysulfid verbindet sich das Dehydrocorydalin ebenso wie das Berberin (s. dort). Durch nascirenden Wasserstoff wird es unter Bildung von optisch inactivem Corydalin entfärbt. Letzteres ist bis auf das fehlende Drehungsvermögen dem naturellen Corydalin sehr ähnlich.

Durch Oxydation mit $KMnO^4$ geht das Corydalin in Hemipinsäure (s. S. 1525) über.

Concentrirte Schwefelsäure löst Corydalin ohne Färbung, concentrirte Salpetersäure mit gelber Farbe. Auch Erdmann'sches Reagens färbt sich zunächst gelb, nach 15 Minuten jedoch blassgrün. Froehde'sches Reagens nimmt zunächst eine gelbe, dann blassgrüne und nach 15 Minuten hellblaue Färbung an. Vanadinschwefelsäure löst das Corydalin zunächst mit gelber, dann mit schmutzig grüner Farbe.

Bulbocapnin: $C^{19}H^{19}NO^4$ oder $C^{18}H^{13}N(OH)^3(O.CH^3)$, bildet farblose, bei 199° C. schmelzende, rhombische Krystalle, die leicht in Chloroform und in Kalilauge, schwerer in Alkohol und in Aether löslich sind. Rechtsdrehend. Die Salze des Bulbocapnins sind gut krystallisirbar. Die alkoholische Lösung des Bulbocapnins färbt sich auf Zusatz von wenig Jodtinctur alsbald grün und schwarz. Concentrirte Schwefelsäure löst es in der Kälte mit oranger, bei 100° C. mit violetter Farbe. Concentrirte Salpetersäure färbt

sich rothbraun; Erdmann'sches Reagens blau, bezüglich blauviolett; Froehde'sches Reagens dunkelblau; Vanadinschwefelsäure hellblau, bezüglich tief dunkelblau.

Corycavin: $C^{23}H^{23}NO^6$, scheidet sich in rhombischen, lichtempfindlichen, bei 216 bis 218° C. schmelzenden Tafeln aus, welche schwer löslich in Alkohol sind. Es liefert ein in Wasser sehr schwer lösliches Nitrat. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit schmutzig grüner, bald in Braun und schliesslich in Violett übergehender Farbe; bei 100° C. tritt sofort dunkelgrüne Färbung auf. Concentrirte Salpetersäure färbt sich roth; Erdmann'sches Reagens schmutzig grün; Froehde'sches Reagens dunkel grün; Vanadinschwefelsäure dunkel grün.

Corybulbin: $C^{21}H^{25}NO^4$ oder $C^{18}H^{16}NO(O.CH^3)^3$, bildet weisse, nadelförmige, bei 238 bis 239° C. schmelzende Krystalle, die schwer löslich in heissem Alkohol und in Aether, leicht löslich in Chloroform sind. Gegen Jodlösung verhält es sich ähnlich wie das Corydalin. Concentrirte Schwefelsäure wird durch Corybulbin nicht gefärbt. Concentrirte Salpetersäure und Erdmann'sches Reagens färben sich gelb; Froehde'sches Reagens roth, braun und schliesslich grün; Vanadinschwefelsäure braun und schliesslich grün. Durch Methylirung kann Corybulbin in Corydalin verwandelt werden.

Corytuberin: $C^{19}H^{25}NO^4$ oder $C^{17}H^{19}NO^2(O.CH^3)^2$, bildet seideglänzende, über 200° C. schmelzende Nadeln, die sich in heissem Wasser, Alkohol und Natronlauge lösen, dagegen in Chloroform und Aether fast unlöslich sind.

Corydin ist eine in farblosen, glänzenden Prismen krystallisirende, bei 126° C. schmelzende Base. Im reinen Zustande ist sie schwer löslich in Alkohol und in Aether.

Carpaïn: $C^{14}H^{25}NO^2$, findet sich in kleiner Menge (0,07 bis 0,1 Proc.) in den Blättern von *Carica Papaya*. Zur Darstellung dieses als „Herzgift" wirkenden Alkaloids extrahirt man die gepulverten Blätter mit ammoniakhaltigem Alkohol, destillirt den Alkohol von den Auszügen ab, vermischt den Rückstand mit viel heissem, angesäuertem Wasser, filtrirt das ausgeschiedene Harz etc. ab und dampft das Filtrat zur dünnen Syrupconsistenz ein. Nach Zusatz von Natronlauge wird alsdann das Carpaïn mit Aether ausgeschüttelt und der Verdunstungsrückstand aus Alkohol umkrystallisirt. Das Carpaïn bildet durchsichtige, farblose, stark glänzende, monokline Prismen, welche bei 119,5° C. schmelzen. Dasselbe ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzol (1 : 5,5) und absolutem Alkohol (1 : 9). In Aether löst es sich im Verhältniss von 1 : 33, in Petroleumäther von 1 : 103. Die Lösungen des Carpaïns sind rechtsdrehend, zeigen alkalische Reaction und stark bitteren Geschmack. Kalium-Quecksilberjodid, Jod-Jodkalium, Phosphomolybdänsäure, Pikrinsäure und Goldchlorid geben noch in sehr starker Verdünnung Fällungen. Concentrirte Schwefelsäure, concentrirte Salpetersäure, Erdmann'sches Reagens und Vanadinschwefelsäure rufen keine Färbungen hervor. Die Salze des Carpaïns sind gut krystallisirbar. Das Carpaïn ist eine secundäre Base, wie aus seinem Verhalten gegen Jodalkyle und gegen salpetrige Säure (Bildung von Nitrosocarpaïn) hervorgeht (van Rijn).

Erythrophleïn ist ein wenig bekanntes, als „Herzgift" wirkendes Alkaloid, welches in der Rinde von *Erythrophleum guineense* (Sassyrinde) vorkommt. Dasselbe wird der Rinde mit salzsäurehaltigem Alkohol entzogen, der Auszug durch Destillation von Alkohol befreit und dem filtrirten, mit Ammoniak alkalisch gemachten Rückstand das Alkaloid durch Ausschütteln mit

Essigäther entzogen. Das Erythrophleïn ist eine amorphe Base, welche leicht löslich in Alkohol und Essigäther, wenig löslich in Aether und Chloroform ist. Beim Kochen mit Säuren oder Aetzalkalien wird es in stickstofffreie Erythrophleïnsäure und in flüchtiges Mancouin gespalten. Die Salze des Erythrophleïns sind amorph (Harnack, Zabrocky).

Das jetzt im Handel befindliche Erythrophleïn, dessen Hydrochlorid ein feines, hellgelbes Pulver bildet, scheint aus einer anderen Erythrophleumart dargestellt zu sein. Dasselbe zeigt reine Digitaliswirkung, während das frühere Erythrophleïn gleichzeitig Digitalis- und Picrotoxinwirkung besass (Harnack).

Muavin wird ein dem Erythrophleïn ähnliches Alkaloid genannt, welches in der Rinde des in Mozambique heimischen Muavibaumes enthalten ist. Das Muavin ist eine amorphe, syrupartige Masse, welche leicht in Alkohol, Aether und Chloroform löslich ist. Seine Salze konnten bisher nicht krystallisirt erhalten werden (E. Merck). Vanadinschwefelsäure löst Muavin mit dunkel grüner, vom Rande her allmälig blau werdender Farbe.

Laurotetanin: $C^{19}H^{23}NO^5$, findet sich in der Rinde von *Tetranthera citrata* (0,4 Proc.), sowie in einigen anderen indischen Lauraceen (Greshoff). Zur Darstellung dieser Base wird die Rinde mit essigsäurehaltigem Alkohol erschöpft, die Auszüge werden alsdann von Alkohol befreit und die restirenden Extracte mit angesäuertem Wasser ausgezogen. Letztere Flüssigkeit wird hierauf mit Soda alkalisch gemacht und sofort mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Abdestilliren der Hauptmenge des Aethers scheidet sich das Laurotetanin in farblosen oder doch nur schwach gelb gefärbten, bei 134° C. schmelzenden Nadeln aus. Das Laurotetanin löst sich leicht in Alkohol, Chloroform und Essigäther; von Aether wird es nur im frisch gefällten, nicht dagegen im krystallisirten Zustande in grösserer Menge gelöst. Von concentrirter Schwefelsäure wird das Laurotetanin mit blauer, einen Stich ins Grüne zeigender Farbe aufgenommen. Mit Froehde'schem Reagens liefert es eine indigblaue Färbung; ähnlich verhält sich Vanadinschwefelsäure. Aus Jodsäurelösung macht das Laurotetanin Jod frei. Die Salze des Laurotetanins sind gut krystallisirbar; ihre Lösung ist rechtsdrehend. Das Laurotetanin ist eine secundäre Base, welche drei Methoxylgruppen enthält: $C^{16}H^{13}O^2(O.CH^3)^3$, NH. Dasselbe besitzt stark giftige Eigenschaften: Starrkrampf erzeugend (Filippo).

Chinabasen.

Chinin: $C^{20}H^{24}N^2O^2 + 3H^2O$ oder $C^{19}H^{20}N^2\begin{cases}O.CH^3\\OH\end{cases} + 3H^2O$.

Moleculargewicht: 378.

(In 100 Theilen, C: 63,49; H: 6,35; N: 7,41; O: 8,47; H^2O: 14,28.)

Geschichtliches. Die ersten Chinarinden scheinen im Jahre 1639 nach Europa gelangt zu sein, nachdem zuvor die fiebertreibende Wirkung derselben durch die Gräfin Cinchon, die Gemahlin des damaligen Vicekönigs von Peru, erprobt worden war. Der wirksame Bestandtheil dieser Rinden, das Chinin, wurde im Verein mit dem Cinchonin erst im Jahre 1820 von Pelletier und Caventou isolirt, nachdem früher bereits Fourcroy (1792), Vauquelin (1809), Gomez (1811) und Pfaff (1814) bemüht gewesen waren, diese Aufgabe zu lösen. Die procentische Zusammensetzung des Chinins ermittelte Liebig im Jahre 1838; er nahm jedoch die Formel $C^{10}H^{12}NO$ an, die erst von Regnault (1838) in $C^{20}H^{24}N^2O^2$ umgeändert wurde. In neuerer Zeit sind das Chinin und die Chinabasen besonders von Hesse, Skraup, Königs, Comstock, Lippmann u. A. eingehend untersucht worden.

Vorkommen. Das Chinin findet sich neben Cinchonin und anderen Basen in Gestalt von chinagerbsaurem und chinasaurem Salz besonders in der Rinde von *Cinchona Calisaya*, *C. officinalis*, *C. succirubra*, *C. lancifolia* und der in Java cultivirten *Calisaya Ledgeriana*. Auch die als *China cuprea* bezeichnete falsche Chinarinde enthält beträchtliche Mengen von Chinin. Der Gehalt der verschiedenen Rinden an Chinin ist ein sehr wechselnder; die alkaloidreichsten südamerikanischen Rinden pflegen selten mehr als 5 Proc., gewöhnlich nur 2 bis 3 Proc. davon zu enthalten, in der Rinde der javanischen *Calisaya Ledgeriana* ist dagegen zeitweilig ein Chiningehalt von 13 Proc. beobachtet worden. Es kommen jedoch Chinarinden von normaler äusserer Beschaffenheit vor, welche ganz frei von Alkaloiden sind.

Darstellung. Zur Gewinnung des freien Chinins, *Chininum purum*, bedient man sich des genügend gereinigten Chininsulfats, welches gewöhnlich direct aus den Chinarinden dargestellt wird (s. dort). Zu diesem Zweck löst man dasselbe in der 30- bis 40fachen Menge Wasser unter Zusatz einer geringen Menge Schwefelsäure auf und versetzt die Lösung mit Ammoniak im Ueberschuss. Es scheidet sich hierdurch zunächst ein weisser, käsiger, amorpher Niederschlag von wasserfreiem Chinin aus, welcher jedoch nach kurzer Zeit sich in das krystallinische Hydrat $C^{20}H^{24}N^2O^2 + 3H^2O$ verwandelt. Letzteres ist zu sammeln, durch Waschen mit kaltem Wasser von Ammoniaksalz zu befreien und endlich im Dunkeln bei einer 30° C. nicht übersteigenden Temperatur zu trocknen.

Ueber die Ueberführung des Cupreïns in Chinin s. dort.

Eigenschaften. Das auf vorstehende Weise dargestellte Chininhydrat: $C^{20}H^{24}N^2O^2 + 3H^2O$, bildet ein weisses, krystallinisches, an der Luft leicht verwitterndes, alkalisch reagirendes, bitter schmeckendes Pulver. Durch Umkrystallisation aus verdünntem Alkohol oder durch langsames Abkühlen einer bei 100° C. im zugeschmolzenen Rohr gesättigten Lösung von Chinin in starkem Salmiakgeist wird es in langen, zarten, seidenglänzenden Nadeln erhalten. Aus einer kochend gesättigten, wässerigen Lösung, ebenso aus einer bis zur Krystallhaut eingedampften Lösung in Wasser scheidet sich beim Abkühlen wasserfreies Chinin ab. Auch aus der Lösung des Chininhydrats in starkem Alkohol, in Aether, in Benzol und in siedendem Petroleumäther scheidet sich die Base im wasserfreien Zustande ab. Ueberlässt man die Auflösung des Chininhydrats in heissem, verdünntem Alkohol bei 30° C. längere Zeit sich selbst, so scheidet sich das wasserfreie Chinin in langen, seidenglänzenden Nadeln aus. Ueber Schwefelsäure verliert das Chininhydrat 2 Mol. Wasser, das dritte Molecül Wasser entweicht erst beim allmäligen Erwärmen auf 100° C. Das Chininhydrat schmilzt bei 57° C., bei weiterem Erhitzen wird es wieder fest, um dann von Neuem bei 174,6° C., dem Schmelzpunkt des wasserfreien Chinins, sich zu verflüssigen. Ueber letztere Temperatur hinaus erhitzt, erleidet das Chinin eine Zersetzung, indem es unter Aufblähen allmälig eine schwammige, schwer verbrennliche Kohle abscheidet. Das Chininhydrat löst sich bei 15° C. in 1670 Thln., das wasserfreie Chinin in 1960 Thln. Wasser; an kochendem Wasser erfordert das Chinin etwa 900 Thle. zur Lösung. Durch Ammoniak wird die Löslichkeit des Chinins in Wasser erhöht, durch Kali- oder Natronhydrat dagegen vermindert. In Alkohol, Aether, Chloroform und Schwefelkohlenstoff ist besonders die wasserfreie Base leicht löslich. 1 Thl. Chininhydrat bedarf bei 10° C. nur 1 Thl. Aether von 0,730 specif. Gewicht zur Lösung (Hesse); 1 Thl. wasserfreier Base erfordert hierzu etwa 25 Thle. Aether von 0,720 specif. Gewicht, sowie 2 Thle. Chloroform. Benzol löst das Chinin in geringerer Menge (1 : 200 bei 15° C., 1 : 30 beim Sieden), sehr wenig löst es sich in Petroleumäther und in Glycerin

(1 : 200). Die Auflösungen des Chinins lenken den polarisirten Lichtstrahl nach links ab, und zwar ist die Ablenkung je nach der Concentration der Lösung und je nach der Natur des Lösungsmittels eine verschieden starke. Die wässerige Lösung des Chinins erleidet im zerstreuten Tageslicht keine Veränderung, im Sonnenlicht dagegen trübt sie sich schon nach wenigen Stunden, nimmt gelbliche Farbe an und scheidet allmälig rothbraune, amorphe, in Alkohol und Aether unlösliche Flocken von sogenanntem Quiniretin ab.

Fügt man der wässerigen oder alkoholischen Lösung des Chinins Ameisensäure, Essigsäure, Benzoësäure, Weinsäure, Citronensäure, Schwefelsäure, Salpetersäure, Phosphorsäure, Arsensäure zu, so nimmt dieselbe eine schön blaue Fluorescenz an. Eine mit Schwefelsäure angesäuerte Chininlösung zeigt letztere noch in einer Verdünnung von 1 : 100000. Chlor-, Brom- und Jodwasserstoffsäure rufen keine Fluorescenz hervor, sie heben dieselbe sogar auf, wenn sie einer fluorescirenden Chininlösung zugesetzt werden. Auch Chlor-, Brom-, Fluor- und Jodmetalle (Quecksilberchlorid, Quecksilberbromid, Quecksilbercyanid, Fluorwasserstoffsäure und Fluorammonium ausgenommen), sowie Ferricyankalium, Rhodankalium und Natriumthiosulfat heben die Fluorescenz angesäuerter Chininlösungen auf.

Concentrirte Schwefelsäure löst das Chinin farblos oder mit blassgelblicher Farbe; rauchende Schwefelsäure führt dasselbe in die in Wasser leicht lösliche, amorphe Isochininsulfosäure: $C^{20}H^{23}N^2O^2.SO^3H$, und in die in kleinen, weissen Prismen krystallisirende Chininsulfosäure: $C^{20}H^{23}N^2O^2.SO^3H + H^2O$, welche in heissem Wasser und in Alkohol schwer löslich ist, über (Hesse). In concentrirter Salpetersäure löst sich das Chinin ohne Färbung auf; wird es mit der 25- bis 30fachen Menge Salpetersäure von 1,185 specif. Gewicht so lange gekocht, bis eine mit Wasser verdünnte Probe durch Ammoniak nicht mehr gefällt wird, so scheiden sich aus der bis zum dünnen Syrup eingedampften Flüssigkeit allmälig Krystalle von Cinchomeronsäure: $C^5H^3N(CO.OH)^2$ (s. S. 1331) (28 Proc. vom angewendeten Chinin), aus (Weidel). Beim Eintragen von Chinin in ein kalt gehaltenes Gemisch von concentrirter Schwefelsäure und starker Salpetersäure wird amorphes, in Wasser und Aether schwer lösliches, in Alkohol und in Säuren leicht lösliches Dinitrochinin: $C^{20}H^{22}(NO^2)^2N^2O^2 + H^2O$, gebildet (Purdie). Unterwirft man das Chinin der Oxydation mittelst Chromsäure (10 Thle. Chininsulfat: $[C^{20}H^{24}N^2O^2]^2H^2SO^4 + 2\,H^2O$, 30 Thle. Schwefelsäure, 200 Thle. Wasser, 20 Thle. Chromsäureanhydrid), so wird neben anderen Producten Chininsäure: $C^{11}H^9NO^3$ oder $C^9H^5N\begin{cases}OCH^3\\CO.OH\end{cases}$ (Methoxychinolincarbonsäure), in beträchtlicher Menge gebildet (Skraup).

Die Chininsäure: $C^{11}H^9NO^3$, krystallisirt in langen, dünnen, schwach gelblichen, bei 280° C. schmelzenden Prismen, die sich sehr schwer in Wasser, leichter in verdünnten Mineralsäuren, schwer in Alkohol, kaum in Aether und in Benzol lösen. Die alkoholische Lösung der Chininsäure besitzt intensiv blaue Fluorescenz. Bei der Oxydation mittelst Kaliumpermanganat geht die Chininsäure in α-, β-, γ-Pyridintricarbonsäure: $C^5H^2N(CO.OH)^3$ (siehe S. 1332), durch Erhitzen mit Salzsäure auf 220 bis 230° C. unter Abspaltung von Chlormethyl in Xanthochinsäure: $C^{10}H^7NO^3$ oder $C^9H^5N\begin{cases}OH\\CO.OH\end{cases}$ (Oxychinolincarbonsäure), über. Letztere Verbindung bildet kleine, gelbe, oberhalb 300° C., unter Zersetzung in Para-Oxychinolin: $C^9H^6N.OH$, und CO^2, schmelzende Körner, deren Lösung keine Fluorescenz zeigt.

Wird das Chinin unter sorgfältiger Abkühlung mit Eis bei Gegenwart von Schwefelsäure derartig mittelst Kaliumpermanganat der Oxydation unter-

worfen, dass auf 1 Mol. des Alkaloids 4 Atome Sauerstoff zur Einwirkung gelangen, so wird dasselbe im Wesentlichen in Chitenin: $C^{19}H^{22}N^2O^4$, und Ameisensäure verwandelt (Skraup):

$$C^{20}H^{24}N^2O^2 + 4O = C^{19}H^{22}N^2O^4 + CH^2O^2.$$

5 g des bei 100° C. getrockneten Chininsulfats werden zu diesem Zweck in 12 ccm Schwefelsäure von 10 Proc. gelöst und die auf 0° abgekühlte Lösung tropfenweise mit einer Kaliumpermanganatlösung von 4 Proc. versetzt. Das gebildete Chitenin kann dem ausgeschiedenen Manganniederschlag durch Auskochen mit verdünntem Alkohol entzogen werden.

Das Chitenin: $C^{19}H^{22}N^2O^4 + 4H^2O$, krystallisirt in wohl ausgebildeten, farblosen und geschmacklosen Prismen, welche ihr Krystallwasser erst bei 120° C. verlieren. In kaltem Wasser ist es schwer löslich, in absolutem Alkohol und in Aether nahezu unlöslich. Von Ammoniak oder Kalilauge enthaltendem Wasser wird es leicht gelöst. Die Lösung desselben reagirt neutral. Das Chitenin ist nur eine schwache Base. Die alkoholische und die schwefelsaure Lösung des Chitenins fluoresciren blau; dieselben sind linksdrehend. Mit Chlorwasser und Ammoniak giebt es die Thalleiochinreaction (s. unten). Mit dem Chitenin scheint das sogenannte Dihydroxylchinin: $C^{20}H^{26}N^2O^4 + 4H^2O$ (?), welches bei grossen Chiningaben sich spurenweise im Harn findet, identisch zu sein.

Durch dreistündiges Kochen mit Jodwasserstoffsäure von 1,7 specif. Gewicht wird das Chitenin, unter Abspaltung von CH^3J, in Chitenol: $C^{18}H^{20}N^2O^4 + H^2O$, übergeführt; farblose Nadeln, die in kaltem Wasser, Alkohol und Aether sehr schwer löslich, dagegen leicht löslich in Säuren und Aetzalkalien sind (Bucher). Die wässerige Lösung des salzsauren Chitenols wird durch wenig Eisenchlorid roth gefärbt. Mit Chlorwasser und Ammoniak liefert es die Thalleiochinreaction (s. unten).

Wird das Chitenin mit Chromsäure und Schwefelsäure oxydirt, so wird neben Chininsäure und Pyridintricarbonsäure (s. oben) Cincholoiponsäure: $C^6H^{13}NO^4 + H^2O$ oder $C^6H^{11}N(CO.OH)^2 + H^2O$, gebildet. Letztere bildet farblose, in Wasser leicht, in Alkohol schwer lösliche Krystalle, die wasserhaltig bei 126 bis 127° C., wasserfrei bei 225 bis 226° C. schmelzen. Die Cincholoiponsäure ist anscheinend als Hexahydropicolindicarbonsäure anzusehen. Cinchonin, Chinidin, Cinchonidin, Cinchonicin und Chinicin liefern bei der Oxydation, neben anderen Producten, auch Cincholoiponsäure (Skraup).

Bei der Einwirkung grösserer Mengen von Kaliumpermanganat auf Chinin (1 g Sulfat, 8,5 bis 9,5 g Permanganat), besonders unter Anwendung von Wärme, wird dasselbe nach Hoogewerff und van Dorp zu α-, β-, γ-Pyridintricarbonsäure: $C^5H^2N(CO.OH)^3$ (s. S. 1332), Oxalsäure und anderen Säuren oxydirt. Wird das Chinin oder sein Sulfat mit Salzsäure von 1,125 specif. Gewicht auf 140° C. erhitzt, so wird unter Abspaltung von Chlormethyl: CH^3Cl, Apochinin: $C^{19}H^{22}N^2O^2 + 2H^2O$, gebildet (Hesse). Letzteres bildet ein schwer zu krystallisirendes, gegen 160° C. zusammensinterndes Pulver, welches im reinen Zustande die Thalleiochinreaction (siehe unten) nicht liefert. Glatter wird das Apochinin gebildet, wenn freies Chinin mit der 12fachen Menge Jodwasserstoffsäure von 1,25 bis 1,35 specif. Gewicht 24 Stunden lang im geschlossenen Rohr erhitzt wird (Lippmann, Fleissner). Gesättigte, rauchende Salzsäure liefert bei 140° C. amorphes Hydrochlorapochinin: $C^{19}H^{23}ClN^2O^2$, dessen salzsaures Salz in Nadeln krystallisirt (Zorn). Letzteres giebt die Thalleiochinreaction (s. unten) nicht.

Lässt man 1 Thl. salzsaures Chinin mit 10 Thln. rauchender, bei — 17° C. gesättigter Salzsäure mehrere Wochen in Berührung, so entsteht Hydro-

chlorchinin: $C^{20}H^{25}ClN^2O^2$, welches aus Aether in farblosen, bei 186 bis 187° C. schmelzenden Krystallen erhalten werden kann (Königs, Comstock). Letztere geben die Thalleiochinreaction (s. unten). Beim Eintragen einer Lösung von 2 Thln. trockenen salzsauren Chinins in Chloroform zu 4 Thln. mit Chloroform übergossenem PCl^5 und darauf folgenden Erwärmen wird Chininchlorid: $C^{20}H^{23}ClN^2O$, gebildet. Farblose, bei 151° C. schmelzende Krystalle. Durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge geht letztere Verbindung in Chinen: $C^{20}H^{22}N^2O$, über, welches farblose, bei 80 bis 81° C. schmelzende Krystalle bildet. Das Chinen giebt mit Chlorwasser und Ammoniak eine grüne Färbung. Beim Erhitzen mit concentrirter Bromwasserstoffsäure auf 140° C. geht es unter Abspaltung von Brommethyl: CH^3Br, und Ammoniak in Apochinen: $C^{19}H^{19}NO$, über. Letzteres ist schwer löslich in Wasser, Aether und Chloroform, leicht löslich in Alkohol, verdünnter Natronlauge und Salzsäure. Es schmilzt bei 246° C. (Königs).

Wird das Chinen mit Phosphorsäure von 25 Proc. acht bis zehn Stunden lang auf 170 bis 180° erhitzt, so wird es in Para-Methoxylepidin: $C^{10}H^8(O.CH^3)N + H^2O$, welches in farblosen, bei 51° C. schmelzenden Nadeln krystallisirt, und in Merochinen: $C^9H^{15}NO^2$, gespalten. Letzteres krystallisirt in farblosen, bei 222° C. schmelzenden Nadeln und wird durch Oxydation in Cincholoiponsäure (s. oben), durch Erhitzen mit verdünnter Salzsäure auf 240° C. in γ-Methyl-β-Aethylpyridin: $C^5H^3N(CH^3)(C^2H^5)$, verwandelt (Königs).

Durch Bromwasserstoffsäure lassen sich unter obigen Versuchsbedingungen entsprechende Bromderivate des Chinins darstellen.

Wird Chinin oder Chininhydrochlorid mit Jodwasserstoffsäure von 1,7 bis 1,8 specif. Gewicht im Wasserbade erwärmt, so scheidet sich nach kurzer Zeit ein gelber, krystallinischer, in Wasser und in Alkohol schwer löslicher Niederschlag von Hydrojodchininjodhydrat: $C^{20}H^{24}N^2O^2.3HJ$, aus (Lippmann, Fleissner). Kalter verdünnter Salmiakgeist führt dieses Salz in weisses, krystallinisches Hydrojodchinin: $C^{20}H^{25}JN^2O^2$, kochende alkoholische Kalilauge in ein Gemisch von Chinin, Pseudochinin und Nichin über (Skraup).

Das Pseudochinin: $C^{20}H^{24}N^2O^2$ (Isochinin), bildet farblose, bei 190 bis 191° C. schmelzende Prismen, welche fast unlöslich in Wasser, schwer in verdünntem Alkohol und in Aether, leicht in absolutem Alkohol löslich sind. Linksdrehend. Die Lösung in verdünnter Schwefelsäure zeigt blaue Fluorescenz. Mit Chlorwasser und Ammoniak liefert es die Thalleiochinreaction (s. unten).

Das Nichin: $C^{19}H^{24}N^2O^2 + 2H^2O$, krystallisirt in langen, weissen Nadeln, die sich am Licht allmählich gelb färben. Wasserfrei, schmilzt es bei 146° C. In den gewöhnlichen Lösungsmitteln ist es ziemlich leicht, jedoch etwas schwerer löslich als das Chinin. Linksdrehend. Die schwefelsaure Lösung des Nichins fluorescirt blau. Gegen Chlorwasser und Ammoniak verhält es sich wie das Chinin.

Durch trockenes Chlorgas wird das Chinin carminroth gefärbt und allmählich in eine in Wasser lösliche Verbindung übergeführt. Wird Chlorgas zu Chinin geleitet, welches in Wasser suspendirt ist, so löst sich dasselbe zunächst mit hellrother, dann violetter und endlich dunkelrother Farbe auf, bei weiterer Chloreinwirkung scheidet sich alsdann eine röthliche, klebrige Masse ab. Fügt man zu der wässerigen Lösung des Chinins oder eines seiner Salze etwa $^1/_5$ Vol. starken Chlorwassers und tropft alsdann sofort überschüssiges Ammoniak zu, so nimmt die Mischung eine intensiv smaragdgrüne Färbung an (noch in einer Verdünnung von 1 : 2500) — Thalleiochin-

reaction — (Brandes, Leber, André). Neutralisirt man die grüne Lösung genau mit einer Säure, so nimmt sie eine blaue, bei Uebersättigung damit eine violette bis feuerrothe Färbung an. Das Thalleiochin bildet eine grüne, harzartige, in Alkohol und Chloroform lösliche, in Wasser, Aether und Schwefelkohlenstoff unlösliche Masse. Dasselbe wird erhalten, wenn man die Lösung von 10 g Chininsulfat in 1 Liter Wasser mit $^1/_8$ Liter gesättigter Chlorkalklösung, $^1/_{30}$ Liter Salzsäure und hierauf sofort mit $^1/_5$ Liter Ammoniak versetzt. Fügt man der mit Chlorwasser gemischten Chininlösung vor dem Zusatz von Ammoniak etwas Ferrocyankaliumlösung zu, so ruft Ammoniak eine dunkelrothe Färbung hervor (Vogel). Die Thalleiochinreaction kann auch in der Weise ausgeführt werden, dass man 0,02 g Kaliumchlorat mit vier Tropfen officineller Salzsäure gelinde erwärmt, dann der gelben Flüssigkeit 5 ccm Wasser und 0,01 g Chinin oder Chininsalz und endlich 1 ccm Ammoniak zufügt. Auch durch tropfenweisen Zusatz von Chlorkalklösung zu der schwach mit verdünnter Schwefelsäure angesäuerten Chininsalzlösung bis zum Verschwinden der Fluorescenz und Eintritt einer blass goldgelben Farbe, und darauf folgendes Zufügen von verdünntem Ammoniak im geringen Ueberschuss, wird die Thalleiochinreaction erhalten (Hyde). Das Gleiche ist der Fall, wenn man zu einem Gemisch von 0,01 g eines Chininsalzes und dem gleichen Volum Kaliumchlorat einen bis zwei Tropfen concentrirter Schwefelsäure vorsichtig zusetzt und dann Ammoniak im Ueberschuss zufügt. Die Gegenwart grösserer Mengen von Antipyrin oder Coffeïn hindert die Thalleiochinreaction.

Lässt man zu verdünnter Chinin- oder Chininsalzlösung ein wenig Bromdampf treten, schüttelt dann rasch um und fügt sofort Ammoniak oder Borax zu, so färbt sich die Flüssigkeit noch bis zu einer Verdünnung von 1 : 20000 schön blaugrün (Flückiger). Durch allzu viel oder zu wenig Bromdampf wird die Reaction verhindert. Fügt man zu der mit etwas Bromwasser versetzten Chininsalzlösung etwas Quecksilbercyanidlösung und hierauf Calciumcarbonat, so tritt nach Eiolart noch in einer Verdünnung von 1 : 500000 eine Rothfärbung ein. Aus nicht zu verdünnten Chinin- oder Chininsalzlösungen scheidet Bromwasser weisse Flocken von Bromchinin ab. Beim Zusammenreiben von Chinin mit Jod wird eine braune, amorphe Masse gebildet, welche Jodadditionsproducte des Chinins, Jodchinin, von wechselnder Zusammensetzung enthält.

Jodmethyl und Jodäthyl verbinden sich in ätherischer Lösung direct mit dem den Charakter einer tertiären Aminbase tragenden Chinin zu Chininmethyljodid: $C^{20}H^{24}N^2O^2.CH^3J$, bezüglich Chininäthyljodid: $C^{20}H^{24}N^2O^2.C^2H^5J$, welche beide in farblosen Nadeln krystallisiren. Feuchtes Silberoxyd führt letztere Verbindungen in die entsprechenden Hydroxyde: $C^{20}H^{24}N^2O^2.CH^3.OH$ und $C^{20}H^{24}N^2O^2.C^2H^5.OH$, über. Letztere sind nicht krystallisirbare, in Wasser und Alkohol leicht lösliche, stark alkalisch reagirende Massen. Durch achtstündiges Erhitzen von Chinin mit Aetzkali und überschüssigem Aethyljodid wird es in Chinindiäthyljodid: $C^{20}H^{24}N^2O^2(C^2H^5J)^2 + 3H^2O$, welches aus verdünntem Alkohol in gelblichen, bei 140° C. schmelzenden Tafeln krystallisirt, verwandelt (Skraup).

Kalihydrat, ebenso Natronkalk zersetzen das Chinin unter Bildung von Chinolin (s. S. 1341) schon gegen 200° C. Letztere Verbindung entsteht auch in geringer Menge beim Erhitzen des Chinins mit Wasser auf 250° C. Beim Schmelzen mit Kalihydrat liefert das Chinin eine grüne Schmelze (Lenz). Wird das Chinin mit Glycerin auf 180° C. erhitzt, so geht es im Wesentlichen in das isomere Chinicin über (Hesse).

Das Chinicin: $C^{20}H^{24}N^2O^2$, bildet eine gelbliche, amorphe, gegen

60° C. schmelzende Masse, welche schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Chloroform löslich ist. Seine Lösung in Chloroform dreht den polarisirten Lichtstrahl nach rechts. Das Chinicin ist eine starke Base, deren Salze zum Theil krystallisirbar sind. Seine Auflösung in verdünnter Schwefelsäure zeigt keine Fluorescenz. Gegen Chlorwasser und Ammoniak verhält es sich dem Chinin ähnlich.

Anwendung. Das reine Chinin dient zur Darstellung einiger arzneilich angewendeter Salze dieser Base. Als solches findet es kaum eine arzneiliche Verwendung.

Prüfung. Die Reinheit des Chinins ergiebt sich zunächst durch seine rein weisse Farbe, durch seine vollständige Löslichkeit in Alkohol, Aether und in verdünnten Säuren, sowie durch die vollständige Verbrennlichkeit beim Erhitzen auf dem Platinblech. Die Lösungen des Chinins seien ungefärbt. Beim Uebergiessen mit reiner concentrirter Schwefelsäure färbe es sich gar nicht oder doch nur blassgelblich: fremde Basen, Zucker etc. Mit Kalkmilch erhitzt, entwickele es keinen Geruch nach Ammoniak: Ammoniaksalze. Um die Abwesenheit anderer Chinabasen, wie Cinchonin, Chinidin etc., zu constatiren, neutralisire man die alkoholische Lösung des zu prüfenden Chinins genau mit verdünnter Schwefelsäure und untersuche das gebildete Chininsulfat, wie unter *Chininum sulfuricum* angegeben ist. Der Wassergehalt übersteige 14,3 Proc. nicht.

Bestimmung des Chinins in den Chinarinden. Um sich zu überzeugen, ob eine Rinde überhaupt Chinaalkaloide enthält, erhitze man einige Splitter derselben vorsichtig in einem horizontal gehaltenen engen Reagensglas; bei Gegenwart von Chinabasen entwickeln sich carminrothe Dämpfe, die sich zu schön carminroth gefärbtem Theer verdichten (Grahe'sche Probe).

Um die Menge der in den Chinarinden enthaltenen Alkaloide, bezüglich den Chiningehalt derselben zu ermitteln, übergiesse man in einer trockenen, 200 ccm fassenden Flasche 12 g sehr fein gepulverter, bei 100° C. getrockneter Rinde (einer Durchschnittsrinde entsprechend) mit 90 g Aether und 30 g Chloroform. Hierauf füge man der Mischung 10 ccm Natronlauge von 15 Proc. zu, lasse unter zeitweiligem Umschütteln drei Stunden stehen, setze alsdann noch 10 ccm oder nöthigenfalls so viel Wasser zu, bis sich das Chinarindenpulver bei kräftigem Umschütteln zusammenballt und die darüber stehende Chloroform-Aetherlösung sich vollkommen klärt. Nach einstündigem Stehen filtrirt man alsdann 100 g von der klaren Chloroform-Aetherlösung (= 10 g der angewendeten Rinde) durch ein trockenes, gut bedecktes Filter in ein Kölbchen und destillirt etwa die Hälfte derselben ab. Die verbleibende Chloroform-Aetherlösung bringt man hierauf in einen Scheidetrichter, spült das Kölbchen noch dreimal mit je 5 ccm eines Gemisches aus 3 Thln. Aether und 1 Thl. Chloroform nach und schüttelt dann die vereinigte Flüssigkeit mit 25 ccm $^1/_{10}$-Normal-Salzsäure tüchtig durch. Nach vollständiger Klärung, nöthigenfalls nach Zusatz von so viel Aether, dass die Chloroform-Aetherlösung auf der sauren Flüssigkeit schwimmt, filtrirt man letztere durch ein kleines, mit Wasser angefeuchtetes Filter in einen Kolben von 100 ccm. Hierauf schüttelt man die Chloroform-Aetherlösung noch dreimal mit je 10 ccm Wasser, filtrirt auch diese Auszüge durch dasselbe Filter, wäscht letzteres noch mit Wasser nach und verdünnt die gesammte Flüssigkeit mit Wasser zu 100 ccm. Von dieser Lösung (*L*) misst man schliesslich 50 ccm (= 5 g der angewendeten Rinde) in ein weithalsiges Erlenmeyer'sches Kölbchen ab, fügt die frisch bereitete Lösung eines Körnchens Hämatoxylin in 1 ccm Alkohol zu und lässt unter Umschwenken so viel $^1/_{10}$-Normal-Kalilauge zufliessen, bis die Mischung eine gelbliche, beim kräftigen Umschwenken

rasch in Bläulich-Violett übergehende Färbung angenommen hat. Zieht man die zur Rücktitration verbrauchten Cubikcentimeter $^1/_{10}$-Normal-Kalilauge von den angewendeten 12,5 ccm $^1/_{10}$-Normal-Salzsäure ab, so ergiebt die Differenz die Menge $^1/_{10}$-Normal-Salzsäure, welche die in 5 g Chinarinde enthaltenen Chinabasen gesättigt hat. 1 ccm $^1/_{10}$-Normal-Salzsäure = 0,0309 g Alkaloid (Chinin und Cinchonin zu gleichen Theilen gerechnet). Nach der *Pharmacop. germ. Ed. IV* sollen hierzu mindestens 12,5 — 4,3 = 8,2 ccm $^1/_{10}$-Normal-Salzsäure verbraucht werden, entsprechend einem Alkaloidgehalt von 8,2 × 0,0309 = 0,25338 oder 5,06 Proc.

Die auf die angegebene Weise zur Bestimmung gebrachten Chinaalkaloide bestehen im Wesentlichen aus einem Gemenge von Chinin, Chinidin, Cinchonin und Cinchonidin. Um in demselben die Menge des Chinins annähernd zu ermitteln, versetze man die andere Hälfte der Lösung (*L*) tropfenweise mit so viel verdünnter Kalilauge, als durch weiteren Zusatz noch eine Abscheidung von Alkaloid bewirkt wird. Nach dem vollständigen Absetzen der ausgeschiedenen Chinabasen sammle man dieselben auf einem kleinen Filter und wasche sie mit wenig kaltem Wasser nach und nach soweit aus, bis das Abfliessende nicht mehr alkalisch reagirt. Nach dem Abtropfen presse man alsdann die Alkaloide vorsichtig zwischen Fliesspapier, trockne sie bei mässiger Wärme und digerire sie mit absolutem Aether. Die hierdurch erhaltene Lösung des Chinins filtrire man von dem ungelösten Cinchonin und Cinchonidin in ein leichtes, genau gewogenes, trockenes Kölbchen durch ein kleines, gut bedecktes Filter ab, wasche das Ungelöste und das Filter sorgfältig mit Aether nach, verdunste hierauf den Aether und wäge den aus Chinin, etwas Cinchonidin, sowie vielleicht geringen Mengen von Chinidin und von amorphen Basen bestehenden Rückstand, nachdem er bei 100° C. bis zum constanten Gewicht getrocknet ist.

Soll der nach dem Verdunsten des Aethers verbleibende, 5 g Chinarinde entsprechende Alkaloidrückstand maassanalytisch bestimmt werden, so löse man ihn in 10 ccm $^1/_{10}$-Normal-Salzsäure auf, filtrire nöthigenfalls diese Lösung durch ein kleines Filter, wasche letzteres sorgfältig mit Wasser nach und titrire den Säureüberschuss mit $^1/_{10}$-Normal-Kalilauge zurück. Als Indicator benutze man alkoholische Hämatoxylinlösung (siehe oben). 1 ccm $^1/_{10}$-Normal-Salzsäure = 0,0324 g Chinin: $C^{20}H^{24}N^2O^2$.

Die von de Vry angegebene, ziemlich umständliche Methode der Bestimmung des Chinins als Herapathit (s. S. 1547) giebt nur dann genaue Resultate, wenn der Chiningehalt des Alkaloidgemisches über 30 Proc. beträgt. Einfache, für alle Fälle brauchbare Bestimmungsmethoden des Chinins in Gemischen von Chininbasen fehlen zur Zeit. Auch die Bestimmung des Chinins als Oxalat leidet an denselben Mängeln.

Zur Bestimmung des Chiningehaltes in Chininpräparaten wechselnder Zusammensetzung mische man 1 bis 2 g davon innig mit der Hälfte frisch gelöschten Aetzkalks [$Ca(OH)^2$] und wenig Wasser, trockne alsdann die Masse bei mässiger Wärme aus und extrahire sie nach dem Zerreiben im Soxhlet'schen Extractionsapparat (vergl. Milch) mit Aether. Der nach dem Verdunsten oder Abdestilliren des Aetherauszuges verbleibende Rückstand (in einem dünnwandigen, genau gewogenen Glasschälchen oder Kölbchen) werde maassanalytisch bestimmt (vergl. oben) oder allmählich bei 100° C. bis zum constanten Gewicht getrocknet und endlich gewogen. Vergleiche auch *Chininum tannicum* und *Chininum ferro citricum*.

Um den Chiningehalt dispensirter Chininpulver zu ermitteln, löse man mehrere davon in wenig Wasser unter Zusatz einiger Tropfen verdünnter Schwefelsäure auf, mache alsdann die Lösung mit Natronlauge alka-

lisch, schüttele dieselbe wiederholt mit Aether aus oder erschöpfe sie damit im Perforator (s. S. 1366) und verfahre mit dem Auszug, wie oben erörtert ist.

Das nach dem Verdunsten des Aethers zurückbleibende Chinin ist noch qualitativ auf seine Reinheit zu prüfen (vergl. S. 1542).

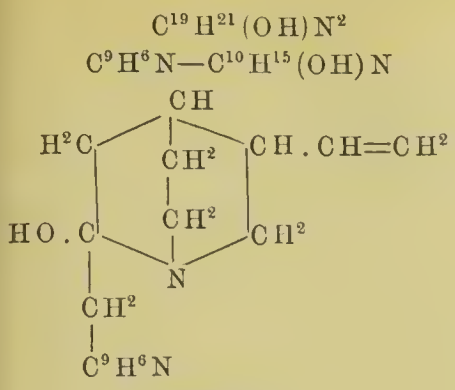
Zur Bestimmung des Alkaloidgehaltes in dem *Extractum Chinae aquosum* und *spirituosum* löse man je 2 g davon in einem Arzneiglase in 5 g Wasser und 5 g absolutem Alkohol, füge dieser Lösung 50 g Aether und 20 g Chloroform, sowie nach kräftigem Durchschütteln 10 ccm Natriumcarbonatlösung (1 : 2) zu und lasse die Mischung hierauf eine Stunde lang unter häufigem Umschütteln stehen. Alsdann filtrire man 50 g der klaren Chloroform-Aetherlösung (= 1,333 g Extract) durch ein trockenes, gut bedecktes Filter in ein Kölbchen und destillire etwa die Hälfte davon ab. Die verbleibende Chloroform-Aetherlösung bringe man hierauf in einen Scheidetrichter, spüle das Kölbchen noch dreimal mit je 5 ccm eines Gemisches von 3 Thln. Aether und 1 Thl. Chloroform nach und schüttele alsdann die vereinigten Flüssigkeiten mit 10 ccm $^1/_{10}$-Normal-Salzsäure tüchtig durch. Im Uebrigen verfahre man, wie unter Chinarinde oben angegeben ist. Für 50 ccm der schliesslich zu 100 ccm aufgefüllten sauren Auszüge (= 0,677 g Extract) sollen nach der *Pharmacop. germ. Ed. IV* bei *Extractum Chinae aquosum* nicht mehr als 3,7 ccm, bei *Extractum Chinae spirituosum* nicht mehr als 2,3 ccm $^1/_{10}$-Normal-Kalilauge zur Rücktitration verbraucht werden.

Für *Extractum Chinae aquosum* soll für 0,667 g somit im Minimum 5 — 3,7 = 1,3 ccm, für 0,667 g *Extractum Chinae spirituosum* 5 — 2,3 = 2,7 ccm $^1/_{10}$-Normal-Salzsäure zur Sättigung der Chinabasen erforderlich sein, entsprechend 6,02, bezw. 12,5 Proc. Chinabasen (1 ccm $^1/_{10}$-Normal-Salzsäure = 0,0309 g Chinaalkaloid).

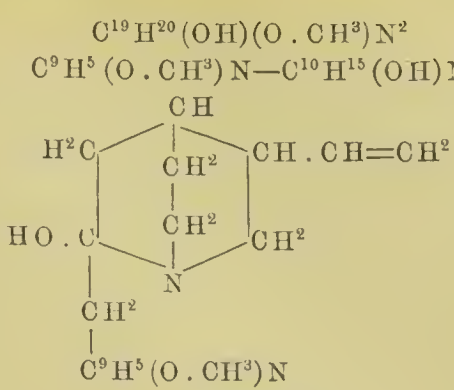
5 ccm der nicht zur Titration verwendeten sauren Alkaloidlösung sollen, mit 1 ccm Chlorwasser vermischt, auf Zusatz von Ammoniakflüssigkeit eine schön grüne Färbung annehmen (Thalleiochinreaction).

Soll im Chinawein oder in der Chinatinctur die Menge der darin gelösten Chinabasen ermittelt werden, so verdampfe man 100 g (Chinawein), bezw. 25 g (Chinatinctur) in einem Schälchen auf etwa ein Viertel des ursprünglichen Volums, bringe den Rückstand in ein Arzneiglas, spüle das Schälchen mit einem Gemisch aus 5 g Wasser und 5 g absolutem Alkohol nach und verfahre alsdann, wie oben unter *Extractum Chinae* angegeben ist.

Constitution des Chinins. Die zahlreichen Versuche, welche im Laufe der Zeit, besonders in dem letzten Jahrzehnt angestellt worden sind, um die Constitution des Chinins zu erforschen, bezüglich eine Darstellung desselben auf künstlichem Wege ausfindig zu machen, haben bisher zu keinem abschliessenden Resultate geführt. Aus dem Verhalten bei der Oxydation, dem Verhalten gegen Salzsäure und gegen Acetylchlorid, bei dem Erhitzen mit Aetzalkalien, sowie aus dem Abbau des Chinens und Cinchens, bezw. des Apochinens und Apocinchens, geht jedoch mit Wahrscheinlichkeit hervor, dass in dem Chininmolecül gleichzeitig ein Chinolinkern und ein hydrirter Pyridinkern enthalten ist, die beide durch CH^2 in Verbindung stehen (Koenigs). Das Chinin enthält ferner je eine Hydroxylgruppe: OH, und eine Methoxylgruppe: $O.CH^3$, das Cinchonin dagegen nur eine Hydroxylgruppe: OH. Beide Alkaloide enthalten denselben Pyridinkern $C^{10}H^{15}(OH)N$ (s. auch Cinchonin):



Cinchonin



Chinin.

Salze des Chinins.

Das Chinin verbindet sich mit ein und auch zwei Molecülen einbasischer Säuren zu wohl charakterisirten, meist gut krystallisirenden Salzen, so dass es sowohl als eine einsäurige als auch als eine zweisäurige Base angesehen werden kann. Gewöhnlich wird es jedoch als eine einsäurige Base aufgefasst, und werden in Folge dessen die Verbindungen aus 1 Mol. der Base mit 1 Mol. einer einbasischen Säure oder aus 2 Mol. der Base mit 1 Mol. einer zweibasischen Säure als neutrale, dagegen die Verbindungen aus 1 Mol. Base und 2 Mol. einer einbasischen oder 1 Mol. einer zweibasischen Säure als saure bezeichnet, z. B.:

$C^{20}H^{24}N^2O^2$, HCl, neutrales salzsaures Chinin,
$C^{20}H^{24}N^2O^2$, 2 HCl, saures salzsaures Chinin,
$(C^{20}H^{24}N^2O^2)^2H^2SO^4$, neutrales schwefelsaures Chinin,
$C^{20}H^{24}N^2O^2$, H^2SO^4, saures schwefelsaures Chinin.

Von den Sulfaten des Chinins ist, ausser den beiden vorstehenden, sogar noch ein drittes, ein übersaures: $C^{20}H^{24}N^2O^2$, $(H^2SO^4)^2$, bekannt. Die meisten der neutralen Chininsalze sind in Wasser schwer, die entsprechenden sauren Salze dagegen leicht löslich. Ein Zusatz von Salzsäure oder Schwefelsäure erhöht, in Folge der Bildung saurer Salze, die Löslichkeit der neutralen Verbindungen. Die Chininsalzlösungen lenken den polarisirten Lichtstrahl nach links ab, besitzen intensiv bitteren Geschmack und zeigen zum Theil (vergl. S. 1538) stark blaue Fluorescenz. Ammoniak, Kali- und Natronhydrat, ebenso die Alkalicarbonate und die Alkalibicarbonate scheiden aus den Lösungen der Chininsalze die freie Base in weissen, käsigen, allmählich krystallinisch werdenden Massen ab. Phosphomolybdänsäure, Phosphowolframsäure, Gerbsäure, Quecksilberjodid-Jodkalium, Jod-Jodkalium und Wismuthjodid-Jodkalium rufen noch in sehr stark verdünnten Chininsalzlösungen Fällungen hervor.

Je nach der Natur der betreffenden Säuren und der Löslichkeit der davon sich ableitenden Salze ist die Darstellungsweise letzterer Verbindungen eine verschiedene. Die Mehrzahl derselben lässt sich durch directe Neutralisation der kalten, bezüglich erwärmten wässerigen Lösung der Säure durch gepulvertes Chinin oder durch eine alkoholische Lösung letzterer Base bereiten. Einige der in Wasser schwer löslichen Salze werden durch Wechselzersetzung von Chininsulfat oder Chininhydrochlorid (in schwach angesäuerter Lösung) mit den Alkalisalzen, einige der in Wasser leicht löslichen auch durch Umsetzung von Chininsulfat mit den Baryumsalzen der betreffenden Säuren dargestellt. Die Salze des Chinins sind besonders von O. Hesse eingehend untersucht.

Chininsulfat: $(C^{20}H^{24}N^2O^2)^2H^2SO^4 + 8H^2O$.

Moleculargewicht: 890.

(In 100 Theilen, $C^{20}H^{24}N^2O^2$: 72,81; H^2SO^4: 11,01; H^2O: 16,18.)

Syn.: *Chininum sulfuricum*, neutrales Chininsulfat, Dichininsulfat.

Darstellung. Das Chininsulfat wird ausschliesslich in besonderen Fabriken, und zwar direct aus der Chinarinde gewonnen. Zu seiner Darstellung dienen besonders Rinden, die möglichst reich an Chinin, arm dagegen an Cinchonin und anderen Chinabasen sind. Da die Chinabasen in den Chinarinden in Gestalt von Salzen der Chinasäure und Chinagerbsäure, welche vermöge ihrer Schwerlöslichkeit durch Wasser nur unvollkommen ausgezogen werden, enthalten sind, so erschöpfte man früher das Rindenpulver durch wiederholte Extraction mit kaltem, durch verdünnte Schwefelsäure angesäuertem Wasser. Die auf diese Weise erhaltenen Auszüge wurden mit einander gemischt, mit Kalkmilch übersättigt und der aus den Chinabasen, den Calciumsalzen der Schwefelsäure, Chinagerbsäure, Chinasäure, Chinovasäure und aus anderen Stoffen bestehende Niederschlag nach dem Abwaschen und Auspressen langsam, aber vollständig getrocknet. Der vollkommen trockene Niederschlag wurde hierauf wiederholt mit starkem Alkohol ausgekocht und die geklärten Auszüge zur Abscheidung eines Theiles des in Alkohol schwer löslichen Cinchonins an einem kühlen Orte der Krystallisation überlassen. Die von den ausgeschiedenen Krystallen getrennte Flüssigkeit wurde sodann mit Schwefelsäure genau neutralisirt und durch Destillation von Alkohol befreit. Beim Erkalten schied sich der grösste Theil des in Wasser und in verdünntem Alkohol schwer löslichen Chininsulfats aus, während die leichter löslichen Sulfate des Cinchonins, Cinchonidins, Chinidins, Chinamins etc. mit wenig Chininsulfat in den Mutterlaugen verblieben. Zur weiteren Reinigung wurde das ausgeschiedene Chininsulfat nach dem Abpressen in kochendem Wasser gelöst, diese Lösung mit etwas Thierkohle entfärbt und alsdann von Neuem der Krystallisation überlassen. Die gleiche Operation wurde mit den von Neuem sich ausscheidenden Krystallen noch ein- oder zweimal wiederholt. Aus den von den Krystallen des Chininsulfats getrennten Flüssigkeiten konnte durch Eindampfen der Rest desselben gewonnen und durch nochmaliges Zersetzen durch Natriumcarbonat, Auswaschen der abgeschiedenen freien Base, Wiederauflösen derselben in einer zur genauen Neutralisation ausreichenden Menge verdünnter Schwefelsäure und erneutes Krystallisirenlassen gereinigt werden.

Jetzt wird das Chininsulfat in der Weise gewonnen, dass man das feine Rindenpulver mit Calciumhydroxyd innig mischt und das trockene Gemisch direct mit heissem Alkohol in geeigneten Extractionsapparaten erschöpft. Von den erzielten Auszügen wird der Alkohol abdestillirt, die rückständige Flüssigkeit mit verdünnter Schwefelsäure genau neutralisirt und mit Thierkohle heiss entfärbt. Aus den entfärbten Lösungen werden hierauf die Alkaloide durch Natronlauge gefällt, der Niederschlag nach dem Auswaschen und Auspressen in verdünntem Alkohol heiss gelöst und die Lösung zur Abscheidung des schwer löslichen Cinchonins und Cinchonidins bei Seite gestellt. Aus der von diesen Krystallen getrennten Flüssigkeit wird dann das Chininsulfat, wie oben erörtert ist, gewonnen.

In manchen Chininfabriken werden die Rohalkaloide auch durch heisse Extraction mit Paraffinöl oder mit Kohlenwasserstoffen des Steinkohlentheers,

des Petroleums (Amerika) oder der Schieferöle, welche besonders leicht das Chinin, dagegen wenig Cinchonin etc. aufnehmen, von Farbstoffen und harzartigen Beimengungen befreit, und der hierdurch erzielten Alkaloidlösung dann durch Schütteln mit verdünnter, heisser Schwefelsäure wieder entzogen. Die auf diese Weise erhaltene Lösung wird hierauf mit Soda genau neutralisirt und das hierdurch ausgeschiedene Chininsulfat dann durch Umkrystallisiren aus siedendem Wasser, unter Anwendung von Thierkohle, weiter gereinigt. Chinidin, Cinchonidin und Cinchonin bleiben hierbei als Sulfate in den Mutterlaugen.

Eigenschaften. Das Chininsulfat bildet gewöhnlich weisse, lockere, etwas biegsame, seidenglänzende Nadeln, seltener gut ausgebildete Prismen des monoklinen Systems. Das Salz zeigt grosse Neigung zur Verwitterung, so dass es nur bei besonderer Sorgfalt gelingt, ein der Formel $(C^{20}H^{24}N^2O^2)^2H^2SO^4 + 8\,H^2O$ entsprechendes, 16,18 Proc. Wasser enthaltendes Sulfat zu erhalten. Der Wassergehalt des in den Handel gelangenden Chininsulfats beträgt gewöhnlich nur 15,3 Proc., entsprechend einem Salz der Formel $(C^{20}H^{24}N^2O^2)^2H^2SO^4 + 7^1/_2\,H^2O$, da ein geringer Theil desselben, wie durch das Mikroskop erkannt werden kann, bereits verwittert ist. In trockener Luft, sowie beim Aufbewahren über Schwefelsäure, verliert das Chininsulfat 6 Mol. Krystallwasser, so dass ein Sulfat der Formel $(C^{20}H^{24}N^2O^2)^2H^2SO^4 + 2\,H^2O$ zurückbleibt. Die gleiche Verbindung resultirt in weissen, nadelförmigen Krystallen, wenn das lufttrockene Chininsulfat aus siedendem, starkem Alkohol umkrystallisirt wird. Bei 100° C. verliert das Chininsulfat sein Krystallwasser vollständig, beim Liegen an der Luft nimmt jedoch das entwässerte Salz rasch wieder 4,6 Proc. Wasser auf, und geht hierdurch in die beständige Verbindung $(C^{20}H^{24}N^2O^2)^2H^2SO^4 + 2\,H^2O$ über. Das wasserfreie Sulfat kann aus siedendem Chloroform umkrystallisirt werden. Bei 150° C. erleidet dasselbe noch keine Zersetzung; bei höherer Temperatur schmilzt es, färbt sich bei stärkerem Erhitzen roth und entwickelt endlich einen schön rothen Dampf. Im Sonnenlichte nimmt das Chininsulfat allmählich eine gelbe bis braune Farbe an.

1 Thl. des mit 8 Mol. Krystallwasser krystallisirten Salzes erfordert bei 15° C. gegen 800 Thle., bei 100° C. etwa 25 Thle. Wasser zur Lösung. In Alkohol von 90 bis 91 Proc. löst es sich bei gewöhnlicher Temperatur etwa im Verhältniss von 1 : 100, bei Siedehitze von 1 : 6. In alkoholfreiem Chloroform und Aether ist es bei 15° C. fast unlöslich; Glycerin löst etwa $^1/_{40}$ seines Gewichtes an Chininsulfat. Die wässerige und die alkoholische Lösung des Salzes besitzen einen intensiv bitteren Geschmack; dieselben reagiren neutral, lenken den polarisirten Lichtstrahl nach links ab, zeigen jedoch keine Fluorescenz. Letztere wird indessen sofort hervorgerufen, wenn man der Lösung einen Tropfen verdünnter Schwefelsäure zufügt.

Fügt man allmählich unter Umrühren zu einer zum Kochen erhitzten Lösung von 8,1 Thln. Chininsulfat in 192 Thln. Essigsäure von 1,042 specif. Gewicht, 48 Thln. Alkohol von 0,837 specif. Gewicht und 0,9 Thln. reiner concentrirter Schwefelsäure 6 Thle. gesättigter alkoholischer Jodlösung (1 : 10), so scheidet die Mischung beim langsamen Erkalten Krystalle von schwefelsaurem Jodchinin: $4\,C^{20}H^{24}N^2O^2, 3\,H^2SO^4, 2\,HJ, 4\,J + 3\,H^2O$ (Herapathit), ab. Die gleiche Verbindung resultirt in fast theoretischer Menge beim Auflösen des neutralen Chininsulfats in der zur Bildung des sauren Sulfats erforderlichen Menge Schwefelsäure, Erwärmen mit einer reichlichen Menge Alkohol bis zum Sieden, Versetzen der Lösung mit den berechneten Mengen wässeriger Jodwasserstoffsäure und alkoholischer Jodlösung und langsamen Erkaltenlassen des Ganzen. Der Herapathit bildet längliche,

tafelförmige, rhombische Krystalle, welche im durchfallenden Lichte blass olivengrün, im reflectirten dagegen schön cantharidengrün, metallglänzend erscheinen. Der Herapathit polarisirt das Licht fünfmal stärker als der Turmalin. In kaltem Wasser sind diese Krystalle unlöslich; an kochendem Wasser erfordern sie 1000 Thle.; an kaltem Alkohol von 90 bis 91 Proc. 800 Thle.; an siedendem Alkohol 50 Thle.; an kalter Essigsäure von 1,042 specif. Gewicht 750 Thle.; an kochender Essigsäure derselben Stärke 60 Thle. zur Lösung. Bei 100° C. nehmen sie in Folge der Abgabe des Krystallwassers eine braunrothe Farbe an, welche jedoch an feuchter Luft wieder in Grün übergeht. Ammoniak, Aetzalkalien, schweflige Säure und Schwefelwasserstoff wirken zersetzend auf diese Verbindung ein. Wegen seiner constanten Zusammensetzung, seiner Krystallisationsfähigkeit und seiner geringen Löslichkeit diente der Herapathit früher bisweilen zur quantitativen Bestimmung des Chinins.

Anwendung. Das Chininsulfat ist in Folge seiner stark fiebertreibenden Wirkung eines der wichtigsten Arzneimittel.

Prüfung. Die gute Beschaffenheit des Chininsulfats ergiebt sich zunächst durch die weisse Farbe, die lockere, eigenartige Beschaffenheit und die vollständige Verbrennbarkeit bei anhaltendem Erhitzen auf dem Platinblech. In 30 Thln. kochenden Wassers löse es sich vollständig auf zu einer klaren, farblosen, neutral oder doch nur sehr schwach alkalisch reagirenden, nicht fluorescirenden Flüssigkeit. Lässt man diese Lösung erkalten und unter zeitweiligem Schütteln einige Stunden in der Kälte stehen, so scheidet sich nahezu die Gesammtmenge des gelösten Sulfats wieder aus. Verdunstet man daher das Filtrat der ausgeschiedenen Krystalle, so verbleibt nur ein sehr geringer Rückstand; Beimengungen von Mannit, Zucker etc. würden letzteren wesentlich vermehren. In 10 g eines Gemisches aus 2 Vol. Chloroform und 1 Vol. absoluten Alkohols löse sich 1 g Chininsulfat nach kurzem Erwärmen auf 40 bis 50° C. vollständig auf, und bleibe die erzielte Lösung auch nach dem Erkalten vollkommen klar: anorganische und organische Beimengungen, wie z. B. Bittersalz, Glaubersalz, Calciumphosphat, Salicin, Zucker etc. —. Beim Durchfeuchten mit starker Salpetersäure oder mit concentrirter Schwefelsäure färbe es sich nicht: fremde Alkaloide, Salicin, Zucker etc. —. Bei 100° C. verliere das Chininsulfat im Maximum 16,2 Proc. an Gewicht; bei guten Handelssorten wird der Wassergehalt gewöhnlich 15 Proc. nicht wesentlich übersteigen. Die alkoholische oder wässerige Lösung des Chininsulfats erleide auf Zusatz einiger Tropfen Eisenchloridlösung keine Violettfärbung: Salicylsäure —.

Von besonderer Wichtigkeit ist die Prüfung des Chininsulfats auf die Sulfate anderer Chinabasen, namentlich des Cinchonins, Cinchonidins, Chinidins und Hydrochinins, welche nicht selten in kleinerer oder grösserer Menge darin enthalten, bezüglich mit dem Chininsulfat zusammenkrystallisirt sind. Zur Erkennung derartiger Verunreinigungen sind verschiedene Prüfungsmethoden angegeben, von denen die von der *Pharm. germ. Ed. III* und *Ed. IV.* acceptirte Kerner'sche vielleicht als die zweckentsprechendste zu bezeichnen ist. Letztere Prüfungsmethode gründet sich auf die geringe Löslichkeit des Chininsulfats in Wasser und die relativ leichte Löslichkeit desselben in Ammoniakflüssigkeit; die Sulfate des Cinchonins, Cinchonidins, Chinidins und Hydrochinins sind leichter in Wasser, schwerer dagegen in Ammoniakflüssigkeit löslich: Wasser von 15° C. löst Chininsulfat im Verhältniss von 1 : 800, Chinidinsulfat von 1 : 110, Cinchonidinsulfat von 1 : 98, Cinchoninsulfat von 1 : 54, Hydrochininsulfat von 1 : 280; 5 ccm der bei 15° C. gesättigten Lösung des Chininsulfats mischen sich klar mit 4 ccm 10 procen-

tigen Salmiakgeistes; Chinidinsulfat erfordert dagegen unter den gleichen Bedingungen 77 ccm, Cinchonidinsulfat 62,5 ccm, Cinchoninsulfat mehr als 1500 ccm 10 procentigen Salmiakgeistes zur Erzielung einer klaren Mischung.

Zieht man daher das Chininsulfat des Handels mit einer zur Lösung unzureichenden Menge Wasser aus, so wird eine Flüssigkeit resultiren, die neben einer constanten Menge Chininsulfat besonders die leichter löslichen Sulfate der verunreinigenden Alkaloide enthält. Fügt man zu letzterer alsdann Salmiakgeist, so werden hierdurch die Basen gefällt, durch einen Ueberschuss des Fällungsmittels jedoch wieder gelöst, und zwar wird um so mehr davon erforderlich sein, je grösser die Menge der Verunreinigungen ist.

a) Nach Kerner und Weller übergiesse man 2 g des bei 40 bis 50° völlig verwitterten (zur Trennung von zusammenkrystallisirtem Chinin- und Cinchonidinsulfat) Chininsulfats in einem Reagensglase mit 20 ccm destillirten Wassers und stelle dasselbe unter häufigem, kräftigem Umschütteln in ein auf 60 bis 65° C. erwärmtes Wasserbad. Hierauf stelle man das Reagensglas in Wasser von 15° C., lasse unter häufigem Schütteln erkalten und dann noch zwei Stunden lang bei derselben Temperatur stehen. Man beachte, dass vor dem darauf folgenden Filtriren das Wasserbad die Temperatur von 15° C. möglichst genau zeige. Alsdann werde die Masse durch ein trockenes Stück Leinwand von etwa 100 qcm Flächeninhalt abgepresst und die wieder auf 15° C. abgekühlte Flüssigkeit durch ein trockenes, 7 cm im Durchmesser haltendes Filter aus schwedischem Filtrirpapier filtrirt. Von diesem 15° C. zeigenden Filtrate bringe man 5 ccm in ein trockenes Reagensglas und füge allmählich Ammoniak von 10 Proc., welches zuvor ebenfalls auf eine Temperatur von 15° C. gebracht ist, zu, bis das abgeschiedene Chinin wieder klar gelöst ist. Bei chemisch reinem Chininsulfat beträgt die hierzu erforderliche Ammoniakmenge 3,5 ccm. Gute Handelssorten werden nicht mehr als 4 ccm zur vollständigen Klärung der Mischung erfordern. Die zur Klärung erforderlichen 3,5 oder 4 ccm Ammoniak können auch auf einmal den 5 ccm Chininsulfatlösung zugesetzt werden.

b) Die Prüfungsmethode des Chininsulfats auf fremde Chinabasen von L. Schäfer beruht auf der verschiedenen Löslichkeit der neutralen Oxalate des Chinins, Cinchonidins, Cinchonins etc. in Wasser: Chininoxalat löst sich bei 15° C. 1 : 1652, Cinchonidinoxalat 1 : 228, Cinchoninoxalat 1 : 100, Chinidinoxalat 1 : 151, Hydrochininoxalat 1 : 470. Wird daher ein käufliches Chininsulfat durch Kaliumoxalat in Oxalat verwandelt, so wird bei 15° C. um so mehr in Lösung bleiben, je mehr das zu prüfende Sulfat an Cinchonidin etc. enthält. Natronlauge wird daher in der bei 15° C. gesättigten, klaren Lösung dieser Oxalate eine um so stärkere Trübung hervorrufen, je mehr dieselbe von den Oxalaten des Cinchonidins etc. enthält, wogegen reines Chinin, in Folge der geringen Löslichkeit seines Oxalats, hierbei überhaupt keine Trübung erleidet.

Nach Schäfer wird zu obiger Prüfung 1 g krystallisirten Chininsulfats in ein kleines tarirtes Kölbchen gebracht und in 35 ccm destillirten Wassers in der Siedehitze gelöst. Hierauf wird eine Lösung von 0,3 g neutralen Kaliumoxalats: $C^2K^2O^4 + H^2O$, in 5 ccm Wasser zugefügt und der Kolbeninhalt auf 41,3 g durch Zusatz von Wasser gebracht. Alsdann stellt man das Kölbchen, unter zeitweiligem Umschwenken, eine halbe Stunde lang in Wasser von 20° C., filtrirt nach Verlauf von einer halben Stunde durch ein Bäuschchen Glaswolle oder Asbest und fügt zu 10 ccm des Filtrats einen Tropfen Natronlauge. War das untersuchte Chininsulfat rein, so darf

im Verlaufe von einigen Minuten keine Trübung entstehen. 1 Proc. Cinchonidinsulfat kann hierbei kaum erkannt werden, bei $1^1/_2$ Proc. dagegen tritt sofort Trübung, bei grösseren Beimengungen tritt ein Niederschlag ein.

Bei der Prüfung anderer Chininsalze ist die Probe in der Weise zu modificiren, dass man die 1 g krystallisirten Chininsulfats äquivalenten Mengen zur Untersuchung anwendet, also z. B. 0,9 g Chininhydrochlorid, 1,02 g Chininhydrobromid, 0,97 g Chininvalerianat.

Fig. 103.

c) Die Chininprüfungsmethode von de Vry beruht auf denselben Principien wie die von Schäfer, nur werden hierbei die Sulfate in Chromate übergeführt, welche ähnliche Löslichkeitsverhältnisse zeigen wie die Oxalate: Chininchromat löst sich bei 15° C. in Wasser 1 : 2400, Chinidinchromat ist leicht löslich, Cinchonidinchromat 1 : 250, Hydrochininchromat 1 : 663.

2 g Chininsulfat oder die äquivalente Menge eines anderen Chininsalzes werden in 90 ccm kochenden Wassers gelöst und der klaren, heissen Lösung 0,55 g reinen Kaliumchromats: K^2CrO^4, zugefügt. Nachdem die Flüssigkeit unter zeitweiligem Umschwenken auf 15° C. abgekühlt ist, wird das ausgeschiedene Chininchromat auf einem Filter gesammelt und, nachdem die Mutterlauge durch Klopfen möglichst abgetropft ist, mit kleinen Mengen Wasser nachgewaschen, bis das Filtrat wieder 90 ccm beträgt. Zu 10 ccm dieser Flüssigkeit fügt man dann einen Tropfen Natronlauge oder so viel, dass die Mischung gegen Phenolphtaleïnpapier deutlich alkalisch reagirt. Chininsulfat, welches weniger als 1 Proc. Nebenalkaloide enthält, wird hierbei eine klare Flüssigkeit liefern, die sich auch nicht trübt, wenn sie auf etwa 50° C. erwärmt wird. Ist der Gehalt an Nebenalkaloiden grösser als 1 Proc., so soll eine mehr oder minder starke Trübung eintreten.

Bei reinem Chininsulfat wird das directe Filtrat des gebildeten Chininchromats (ohne Nachwaschen desselben) durch Natronlauge unter obigen Bedingungen nicht getrübt.

d) Die von Hesse empfohlene, gegenwärtig jedoch kaum noch im Gebrauche befindliche Prüfungsmethode des Chininsulfats auf Sulfate anderer Chininbasen gründet sich darauf, dass 1. Chininsulfat von Wasser bei 50 bis 60° C. nur spärlich aufgenommen wird, die anderen Sulfate dagegen reichlich gelöst werden, und 2. dass, wenn die erkaltete Lösung nach dem Uebersättigen mit Ammoniak mit einer gewissen Menge Aether ausgeschüttelt wird, welche hinreicht, um das vorhandene Chinin zu lösen, diese Menge nicht ausreicht, um die übrigen, etwa beigemengten Chinabasen in Lösung überzuführen, sobald deren Quantität gewisse Grenzwerthe überschreitet. Zur Ausführung dieser Probe werden 0,5 g Chininsulfat in 10 ccm heissen Wassers von 50 bis 60° C., welche sich in einem Reagensglase befinden, eingetragen, die Masse einige Male tüchtig umgeschüttelt und das Glas alsdann zum Erkalten auf etwa zehn Minuten bei Seite gestellt. Nach nochmaligem Umschütteln filtrirt man von der Mischung genau 5 ccm durch ein kleines trockenes Filter in ein trockenes, 10 bis 11 mm im Lichten weites Probirrohr und fügt dann genau 1 ccm Aether von 0,7203 specif.

Gewicht und ausserdem noch fünf Tropfen Salmiakgeist von 0,960 specif. Gewicht zu. Das derartig beschickte Probirrohr wird hierauf verkorkt, einige Male sanft geschüttelt und dann auf zwei Stunden der Ruhe überlassen. Nach dieser Zeit darf bei reinem Chininsulfat des Handels die auf der wässerigen Lösung schwimmende Aetherschicht mittelst der Lupe keine Krystalle erkennen lassen. Enthält das zu prüfende Chininsulfat mehr als 0,25 Proc. Cinchoninsulfat, 0,5 Proc. Chinidinsulfat und 1 Proc. Cinchonidinsulfat, so scheiden sich in der Aetherschicht Krystalle aus, und zwar sprechen körnige Krystalle für die Anwesenheit von Cinchonidin, concentrisch gruppirte Nadeln für Cinchonin und Chinidin. Haben sich in der Aetherschicht auch nach 12 Stunden keine Krystalle ausgeschieden, so enthält das geprüfte Chininsulfat weniger als 1 Proc. Cinchonidinsulfat. Zur Ausführung der Hesse'schen Probe bedient man sich vortheilhaft eines sogenannten Chininometers (Fig. 103), welches von *A* bis *B* genau 5 ccm, von *B* bis *C* 1 ccm fasst.

e) Die in früherer Zeit gebräuchliche Liebig'sche Chininprobe gestattet nur einen scharfen Nachweis von Cinchonin, wogegen Cinchonidin erst in einer Menge von 10 Proc., Chinidin von 5 Proc. angezeigt werden. Zur Ausführung dieser Probe übergiesst man in einem verschliessbaren Probirröhrchen 0,2 g des zu prüfenden Chininsulfats mit 5 g Aether von 0,725 bis 0,728 specif. Gewicht, zehn Tropfen Alkohol von 90 Proc. und drei bis vier Tropfen verdünnter Schwefelsäure (1 : 5), schüttelt die Mischung tüchtig durch und fügt alsdann 20 Tropfen Salmiakgeist von 0,960 specif. Gewicht zu. Nach abermaligem starkem Schütteln überlässt man den Inhalt des Röhrchens, gut verstopft, der Ruhe. Ist das geprüfte Chininsulfat frei von Cinchoninsulfat, so resultirt eine klare Lösung, anderenfalls scheidet sich das Cinchonin an der Berührungsfläche der wässerigen und ätherischen Schicht als eine weisse, pulverige Schicht aus.

f) Ueber die von Kubly empfohlenen Prüfungsmethoden des Chininsulfats s. Archiv der Pharmacie 1896, S. 570 und 1897, S. 619.

Saures Chininsulfat: $C^{20}H^{24}N^2O^2$, $H^2SO^4 + 7\,H^2O$.

Moleculargewicht: 548.

(In 100 Theilen, $C^{20}H^{24}N^2O^2$: 59,12; H^2SO^4: 17,89; H^2O: 22,99.)

Chininum bisulfuricum, Chininbisulfat, Monochininsulfat.

Darstellung. Zur Darstellung des sauren Chininsulfats löse man 10 Thle. neutralen Chininsulfats bei 50 bis 60° in 50 Thln. Wasser unter Zusatz von 7 Thln. verdünnter Schwefelsäure (1 : 5) und überlasse die Lösung über Schwefelsäure der freiwilligen Verdunstung. Die ausgeschiedenen Krystalle sind zu sammeln und bei gewöhnlicher Temperatur, vor Licht geschützt, zu trocknen.

Eigenschaften. Das saure Chininsulfat bildet farblose, wohl ausgebildete, glänzende, durchsichtige, rhombische Prismen von saurer Reaction und von bitterem Geschmack. Schon zwischen 20 und 30° C. verlieren die Krystalle in Folge oberflächlicher Verwitterung ihre Durchsichtigkeit. Bei der Aufbewahrung über Schwefelsäure verliert das Salz nur 6 Mol. Krystallwasser; das 7. Mol. Wasser entweicht erst bei 100° C. Mit 11 Thln. Wasser und mit 32 Thln. Alkohol von 90 bis 91 Proc. liefert es eine stark blau fluorescirende Lösung. Wird die wässerige Lösung des Chininbisulfats längere Zeit der Einwirkung des Sonnenlichtes ausgesetzt, so wird allmählich das

gelöste Chininsalz unter Braunfärbung in Chinicinsalz (s. S. 1541) übergeführt. Im Röhrchen erhitzt, schmilzt das Chininbisulfat bei 80° C., um nach Verdampfung des Wassers wieder fest zu werden und bei 135° C. dann von Neuem zu schmelzen. Bei letzterer Temperatur wird es in das isomere Chinicinbisulfat verwandelt. Löst man jene Schmelze in wenig Wasser und neutralisirt die Lösung mit Ammoniak, so scheidet sich bei genügender Concentration neutrales Chinicinsulfat in Krystallen aus, welches durch Umkrystallisation aus siedendem Chloroform noch weiter gereinigt werden kann. Ueber 135° C. erhitzt, färbt sich das Chininbisulfat gelb, dann roth und stösst endlich unter Verkohlung schön rothe Dämpfe aus.

Versetzt man die heisse alkoholische Lösung des Chininbisulfats mit verdünnter Schwefelsäure, so scheidet sich beim Erkalten eine Gallerte aus, die zwischen Fliesspapier sich allmählich in kleine Prismen der Verbindung $C^{20}H^{24}N^2O^2$, $2\,H^2SO^4 + 5\,H^2O$ verwandelt. Ueber die Ueberführung des Chininbisulfats in Herapathit s. S. 1547.

Wird Chininsulfat in der zehnfachen Menge concentrirter Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur gelöst, so scheidet sich nach dem Verdünnen mit Wasser durch Ammoniak Isochinin: $C^{20}H^{24}N^2O^2$, in weissen Flocken ab. Die Lösung dieses Isochininsulfats wird durch Seignettesalz nicht gefällt (Hesse). Ueber die Beziehungen dieses Isochinins zu dem auf S. 1540 beschriebenen ist nichts Näheres bekannt.

Prüfung. Die gute Beschaffenheit des sauren Chininsulfats, welches beschränkte arzneiliche Anwendung findet, ergiebt sich zunächst durch das Aeussere und durch die vollständige Löslichkeit in Wasser und in Alkohol (s. oben). Beim Befeuchten mit concentrirter Schwefelsäure oder mit Salpetersäure erleide es keine Färbung: fremde Basen etc. —. Zunächst bei 50 bis 60°, dann bei 100° C. getrocknet, verliere es nicht wesentlich mehr als 23 Proc. an Gewicht. Zur Prüfung auf andere Chinabasen neutralisire man die wässerige Lösung von 2 g des Präparates genau mit Ammoniak, verdunste zur Trockne und prüfe den Rückstand nach Kerner oder prüfe das Präparat direct nach Schäfer oder de Vry (s. S. 1548 u. f.).

Chininhydrochlorid: $C^{20}H^{24}N^2O^2, HCl + 2\,H^2O$.

Moleculargewicht: 396,5.

(In 100 Theilen, $C^{20}H^{24}N^2O^2$: 81,72; HCl: 9,20; H^2O: 9,08.)

Chininum hydrochloricum, neutrales salzsaures Chinin.

Darstellung. Das Chininhydrochlorid wird entweder durch Neutralisation von Chinin mit Salzsäure oder durch Wechselzersetzung von Chininsulfat mit Chlorbaryum erhalten. Zur Darstellung rührt man reines Chinin mit der 10- bis 12fachen Menge heissen Wassers an, fügt verdünnte Salzsäure bis zur genauen Neutralisation zu und stellt die filtrirte Lösung zur Krystallisation bei Seite, oder man löst 100 Thle. neutralen Chininsulfats unter Zusatz von etwas Salzsäure in der 15fachen Menge heissen Wassers, fügt eine heisse Lösung von 27,4 Thln. Chlorbaryum oder so viel von der Lösung letzteren Salzes zu, dass hierdurch noch eine Fällung von Baryumsulfat entsteht, und überlässt die heiss filtrirte, baryumfreie Lösung der Krystallisation.

Eigenschaften. Das Chininhydrochlorid bildet lange, weisse, häufig zu Büscheln vereinigte Krystallnadeln, welche bei gewöhnlicher Temperatur luftbeständig sind, bei gelinder Wärme aber verwittern. Bei 100° C. verliert das Salz seinen gesammten Gehalt an Krystallwasser. Es löst sich bei

15° C. in 34 Thln. Wasser und in 3 Thln. Alkohol von 90 bis 91 Proc. zu einer neutral reagirenden, intensiv bitter schmeckenden, nicht fluorescirenden Flüssigkeit. Bei sehr starker Verdünnung mit Wasser macht sich eine schwache Fluorescenz derselben bemerkbar, die jedoch auf Zusatz von Salzsäure wieder verschwindet. Bei Siedehitze wird von Wasser das gleiche Gewicht Chininhydrochlorid gelöst; auch in Chloroform ist das Salz, besonders im entwässerten Zustande, leicht löslich. Wird die kalt gesättigte wässerige Lösung des Chininhydrochlorids längere Zeit bei 0° aufbewahrt, so scheiden sich allmählich octaëdrische Krystalle: $C^{20}H^{24}N^2O^2$, $HCl + 1^1/_2H^2O$, aus (Hesse). Am Lichte erleidet das Chininhydrochlorid leicht eine Braunfärbung. Mit Platinchlorid verbindet sich das Chininhydrochlorid zu einer dunkelgelben, krystallinischen, in Wasser schwer löslichen Doppelverbindung: $C^{20}H^{24}N^2O^2$, $2HCl + PtCl^4 + H^2O$. Quecksilberchlorid scheidet aus der salzsäurehaltigen alkoholischen Lösung des Chininhydrochlorids die körnig-krystallinische Verbindung $C^{20}H^{24}N^2O^2$, $2HCl + HgCl^2$ aus, welche in Wasser, Alkohol und Aether schwer löslich ist. Chlorzink bildet unter den gleichen Bedingungen die schwer lösliche, in Nadeln krystallisirende Verbindung $C^{20}H^{24}N^2O^2$, $2HCl + ZnCl^2 + 2H^2O$. Leitet man gasförmigen Chlorwasserstoff über Chinin, so resultirt ein saures, in Wasser leicht lösliches Hydrochlorid: $C^{20}H^{24}N^2O^2$, $2HCl$. Dieses saure Chininhydrochlorid, *Chininum bihydrochloricum*, entsteht auch, wenn die Lösung des neutralen Salzes in Salzsäure bei gelinder Wärme verdunstet wird. Es scheidet sich dasselbe hierbei als weisse, concentrische Nadeln oder als gelatinöse Masse ab, die sich jedoch bei mässiger Wärme in feine Nadeln verwandelt. Im zerriebenen Zustande reflectirt es das Sonnenlicht mit blauer Farbe. Zur Darstellung des sauren Chininhydrochlorids, welches bisweilen arzneilich angewendet wird, löst man 11 Thle. neutralen Chininhydrochlorids in 4 Thln. Salzsäure von 25 Proc. und 20 Thln. Wasser und verdampft diese Lösung bei etwa 60° C. zur Trockne.

Anwendung. Das Chininhydrochlorid wird nach dem Chininsulfat arzneilich am meisten angewendet.

Prüfung. Die Reinheit des Chininhydrochlorids ergiebt sich zunächst durch die weisse Farbe, die vollständige Löslichkeit in Wasser und in Alkohol, sowie die gänzliche Verbrennlichkeit beim Erhitzen auf dem Platinblech. Bei 100° C. verliere es nicht mehr als 9 Proc. an Gewicht. Die wässerige Lösung (1 : 50) werde durch Chlorbaryum nur sehr wenig, durch verdünnte Schwefelsäure aber gar nicht getrübt: Baryumchlorid —. Zur Prüfung auf fremde Chinabasen bringe man 2 g Chininhydrochlorid in einen erwärmten Mörser, löse es in 20 ccm Wasser von 60° C., füge 1 g unverwitterten, zerriebenen Natriumsulfats zu und arbeite den entstehenden Krystallbrei mit dem Pistill tüchtig durch. Nach dem Erkalten stelle man den Mörser in Wasser von 15° C., presse, nachdem die Mischung eine halbe Stunde lang eine Temperatur von 15° C. zeigte, dieselbe durch ein trockenes Stück Leinwand von etwa 100 qcm Flächeninhalt, filtrire die abgepresste Flüssigkeit durch ein trockenes, 7 cm im Durchmesser haltendes, aus schwedischem Filtrirpapier gefertigtes Filter in ein trockenes Reagensglas und prüfe 5 ccm des 15° C. zeigenden Filtrats nach Kerner (s. S. 1548). Beim Befeuchten mit concentrirter Schwefelsäure oder mit Salpetersäure erleide das Chininhydrochlorid keine Färbung.

Das Chininhydrochlorid hat wiederholt Veranlassung zu Verwechselungen mit salzsaurem Morphin gegeben. Die Anwesenheit von Morphin würde sich durch die Rothfärbung ergeben, welche beim Durchfeuchten des Salzes mit Salpetersäure eintreten würde. Auch das Verhalten des Salzes

gegen Froehde'sches Reagens, gegen concentrirte Schwefelsäure und Salpetersäure etc. (vergl. S. 1494) kann zum Nachweis des Morphins dienen.

Chininhydrochlorid-sulfat: $2\,C^{20}H^{24}N^2O^2$, $2\,HCl$, $H^2SO^4 + 3\,H^2O$, bildet feine, in Wasser sehr leicht lösliche Nadeln. Zur Darstellung desselben löst man 30 Thle. Chininsulfat in 24,9 ccm Salzsäure von 1,05 specif. Gewicht und stellt diese Lösung in den Exsiccator. Das Salz scheidet sich zunächst gelatinös aus, geht jedoch bald in krystallinische Form über (Grimaux).

Basicin ist ein Gemisch aus 1 Thl. Coffeïn und 2 Thln. Chininhydrochlorid, Chinin-Urethan ein Gemisch aus 1 Thl. Urethan und 2 Thln. Chininhydrochlorid.

Chininhydrobromid: $C^{20}H^{24}N^2O^2$, $HBr + H^2O$, wird bereitet entweder durch Neutralisation von Chinin mit Bromwasserstoffsäure, entsprechend der Darstellung des Chininhydrochlorids (s. S. 1552), oder durch Eindampfen eines Gemisches von 100 Thln. Chininsulfat, 27 Thln. Bromkalium und 100 Thln. Wasser, Digeriren des Rückstandes mit der drei- bis vierfachen Menge starken Alkohols und freiwilliges Verdunstenlassen der heiss filtrirten Lösung. Das Chininhydrobromid bildet farblose, glänzende, strahlig gruppirte Nadeln, die leicht in Alkohol, weniger leicht in Wasser (1 : 50) löslich sind. Durch Lösen dieses neutralen Hydrobromids oder von Chinin in überschüssiger Bromwasserstoffsäure wird ein saures Chininhydrobromid: $C^{20}H^{24}N^2O^2$, $2\,HBr + 3\,H^2O$, gebildet, welches sich in weissen, glänzenden, in Wasser und Alkohol leicht löslichen Krystallen abscheidet.

Chininhydrojodid: $C^{20}H^{24}N^2O^2$, HJ, durch genaue Neutralisation von Chinin mit Jodwasserstoffsäure, oder durch Versetzen einer heissen Lösung von Chininhydrochlorid mit Jodkalium darstellbar, bildet gewöhnlich eine harzartige, in kaltem Wasser kaum, in Alkohol und in Aether leicht lösliche Masse. Zuweilen krystallisirt es auch in hellgelben Nadeln. Durch Auflösen von Chinin in überschüssiger Jodwasserstoffsäure und Verdunsten der Lösung über Aetzkalk resultirt saures Chininhydrojodid: $C^{20}H^{24}N^2O^2$, $2\,HJ + 5\,H^2O$, welches in goldgelben Blättchen krystallisirt. Ueber die Verbindung $C^{20}H^{24}N^2O^2$, $3\,HJ$ s. S. 1540. Der durch Jod-Jodkalium in Chininsalzlösungen hervorgerufene kermesbraune Niederschlag entspricht nach der Umkrystallisation aus Alkohol der Formel $C^{20}H^{24}N^2O^2J$, HJ. Durch überschüssige Jodtinctur wird letztere Verbindung in alkoholischer Lösung in das in rothbraunen Säulen krystallisirende Jodid: $C^{20}H^{24}N^2O^2J^4$, HJ, verwandelt.

Chininhydrofluorid: $C^{20}H^{24}N^2O^2$, HF, bildet zerfliessliche, in Alkohol leicht lösliche Nadeln.

Chininchlorat: $C^{20}H^{24}N^2O^2$, $HClO^3 + 2\,H^2O$, durch Wechselwirkung von Baryumchlorat und Chininsulfat erhalten, bildet fadenförmige, aus Alkohol leicht zu erhaltende Krystalle.

Chininnitrat: $C^{20}H^{24}N^2O^2$, $HNO^3 + H^2O$, scheidet sich beim freiwilligen Verdunsten seiner wässerigen Lösung in grossen, durchsichtigen Prismen ab, die sich in Wasser und Alkohol leicht lösen.

Chininhypophosphit: $C^{20}H^{24}N^2O^2$, H^3PO^2, wird bereitet durch Vermischen einer Lösung von 10 Thln. Chininsulfat in 100 Thln. heissen Alkohols mit einer Lösung von 2 Thln. Calciumhypophosphit in 20 Thln. Wasser, Filtriren der geklärten heissen Flüssigkeit und Eindampfen des Filtrats bei mässiger Wärme zur Krystallisation. Das Salz bildet eine lockere, weisse, aus feinen Nadeln bestehende Masse, die leicht in Alkohol, weniger leicht in Wasser (1 : 60) löslich ist.

Chininphosphat: $2\,C^{20}H^{24}N^2O^2, H^3PO^4 + 8\,H^2O$, durch Wechselwirkung von Chininhydrochlorid (10 Thln.) mit Natriumphosphat (4,6 Thln.) und Umkrystallisiren des entstehenden Niederschlages aus kochendem Wasser darstellbar, krystallisirt in langen, weissen, bei 10° C. in 657 Thln. Wasser löslichen Nadeln. Durch Neutralisation von heisser verdünnter Phosphorsäure mit gepulvertem Chinin resultiren beim Erkalten der Lösung feine Nadeln eines Phosphats der Formel $3\,C^{20}H^{24}N^2O^2, 2\,H^3PO^4$, die bald mit $5\,H^2O$, bald mit $12\,H^2O$ krystallisiren.

Chininhydrochlorid-phosphat: $C^{20}H^{24}N^2O^2, HCl, 2\,H^3PO^4 + 3\,H^2O$, *Chininum hydrochlorico-phosphoricum*, soll sich allmählich aus einer Lösung von 35 g Chininhydrochlorid in einer schwach erwärmten Mischung von 70 g Phosphorsäure von 25 Proc. und 9 g Salzsäure von 12,5 Proc. in Krystallen ausscheiden, die in 2 Thln. Wasser mit saurer Reaction löslich sind (Jodkiewicz). Unter ähnlichen Bedingungen erhielt Grimaux die Verbindung $2\,C^{20}H^{24}N^2O^2, 2\,HCl, H^3PO^4 + 9\,H^2O$.

Chininglycerinphosphat: $2\,C^{20}H^{24}N^2O^2, C^3H^5(OH)^2O.PO^3H^2 + 4\,H^2O$, wird durch Sättigung von Glycerinphosphorsäure (s. S. 605) mit Chinin oder durch Wechselwirkung äquivalenter Mengen von glycerinphosphorsaurem Calcium und Chininhydrochlorid in wässeriger Lösung erhalten. Feine, weisse Nadeln, schwer löslich in Wasser (1 : 200), leicht löslich in heissem Alkohol (Moncour).

Chininarsenit: $3\,C^{20}H^{24}N^2O^2, H^3AsO^3 + 4\,H^2O$, kann nicht durch Sättigung von arseniger Säure mit Chinin dargestellt werden. Dasselbe wird dagegen erhalten durch Wechselwirkung äquivalenter Mengen von Silberarsenit und Chininhydrochlorid bei Gegenwart von 70procentigem Alkohol. Diese Mischung ist behufs möglichst vollständiger Umsetzung längere Zeit am Rückflusskühler zu erhitzen. Beim freiwilligen Verdunsten der hierbei erzielten Lösung scheidet sich das Salz in langen, seidenglänzenden, concentrisch gruppirten Nadeln aus, welche schwer in kaltem und auch in heissem Wasser (1 : 150), leicht in Alkohol, Chloroform und Aether löslich sind (J. Klein). Das *Chininum arsenicosum* des Handels ist häufig nur ein Gemenge von Arsenigsäureanhydrid und Chinin.

Chininarsenat: $2\,C^{20}H^{24}N^2O^2, H^3AsO^4 + 8\,H^2O$, entsprechend dem Phosphat dargestellt, krystallisirt in langen, weissen Prismen, die sich schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser lösen.

Chininborat scheidet sich aus einer Lösung von Chinin in nicht überschüssiger, wässeriger Borsäurelösung in Krystallkörnern ab.

Chinincarbonat: $C^{20}H^{24}N^2O^2, H^2CO^3$, wird erhalten, wenn man frisch gefälltes Chinin in Wasser fein suspendirt und Kohlensäureanhydrid bis zur vollständigen Lösung in die Mischung einleitet. Aus letzterer, alkalisch reagirenden Lösung scheidet sich allmählich das Chinincarbonat in nadelförmigen, alkalisch reagirenden, in Alkohol leicht löslichen, wenig beständigen Krystallen aus. Beim Fällen von Chininsalzlösungen mit Alkalicarbonat scheidet sich nur reines Chinin ab.

Chininchromat: $2\,C^{20}H^{24}N^2O^2, H^2CrO^4 + 2\,H^2O$, durch Fällen einer Chininsalzlösung mit Kaliumchromat und Umkrystallisiren des Niederschlages aus heissem verdünntem Alkohol darstellbar, bildet gelbe, glänzende Nadeln, die sich in 2400 Thln. kalten und 160 Thln. siedenden Wassers lösen. Saures Chininchromat: $C^{20}H^{24}N^2O^2, H^2CrO^4 + 8\,H^2O$, soll beim Fällen einer Lösung von 8 Thln. Chininsulfat in 600 Thln. schwefelsäurehaltigen Wassers von 60° C. mit 1,4 Thln. Kaliumdichromat in orangegelben Nadeln resultiren (André).

Chininformiat: $C^{20}H^{24}N^2O^2$, CH^2O^2, krystallisirt in kleinen, in Wasser leicht löslichen Nadeln.

Chininacetat: $C^{20}H^{24}N^2O^2$, $C^2H^4O^2$, durch Neutralisation von heisser verdünnter Essigsäure mit Chinin oder durch Fällung von Chininsulfatlösung mit Natriumacetat und Umkrystallisiren des entstandenen Niederschlages aus kochendem Wasser darstellbar, bildet lange, seidenglänzende, bei 100° C. Essigsäure verlierende Nadeln, welche schwer in kaltem Wasser, leicht in heissem Wasser und in Alkohol löslich sind. Saures Chininacetat: $C^{20}H^{24}N^2O^2$, $2\,C^2H^4O^2 + 3\,H^2O$, scheidet sich beim freiwilligen Verdunsten einer Lösung von Chinin in überschüssiger Essigsäure in langen, glänzenden Nadeln aus.

Chininvalerianat, $C^{20}H^{24}N^2O^2$, $C^5H^{10}O^2$.

Moleculargewicht: 426.

(In 100 Theilen, $C^{20}H^{24}N^2O^2$: 76,05; $C^5H^{10}O^2$: 23,95.)

Chininum valerianicum, Chininisovalerianat.

Darstellung. Zur Gewinnung des Chininvalerianats neutralisirt man eine wässerige Lösung reiner, officineller Valeriansäure mit einer alkoholischen Lösung von Chinin (1 : 20), und überlässt die klare Flüssigkeit der freiwilligen Verdunstung über Schwefelsäure. Die allmählich sich ausscheidenden Krystalle sind zu sammeln und bei gewöhnlicher Temperatur zu trocknen.

Eigenschaften. Das Chininvalerianat bildet farblose, durchsichtige, glänzende, schwach nach Baldriansäure riechende, tafelförmige Krystalle, welche bei 15° C. sich in 80 bis 90 Thln. Wasser und in 5 Thln. Alkohol lösen. Gegen 80° C. schmilzt es zu einer harzartigen Masse, die bei 100° C. bereits einen Theil ihres Valeriansäuregehalts verliert. Beim raschen Verdunsten seiner wässerigen oder alkoholischen Lösung scheidet sich das Salz meist in öligen Tropfen aus. Die Valeriansäuren (Isopropylessigsäuren) verschiedenen Ursprungs liefern identische Chininvalerianate.

Prüfung. Die gute Beschaffenheit dieses in beschränktem Maasse arzneilich angewendeten Salzes ergiebt sich durch das Aeussere, die vollständige Löslichkeit in Alkohol und die Abwesenheit von Sulfaten und Hydrochloriden. Zur Prüfung auf fremde Chinabasen verfahre man wie beim Chininhydrochlorid.

Antipyrin-Chininvalerianat wird durch Lösen gleicher Theile Antipyrin und Chininvalerianat in Alkohol und Verdunsten dieser Lösung bei mässiger Wärme als ein weisses, krystallinisches Pulver gewonnen.

Neutrales Chininoxalat: $2\,C^{20}H^{24}N^2O^2$, $C^2H^2O^4 + 6\,H^2O$, durch Wechselwirkung von Chininsulfat- und Kaliumoxalatlösung darstellbar (siehe S. 1549), bildet lange, leicht verwitternde Prismen, die sich nach Hesse bei 10° C. in 898 Thln., nach Shimoyama bei 15° C. in 1652 Thln. Wasser lösen. Saures Chininoxalat: $C^{20}H^{24}N^2O^2$, $C^2H^2O^4 + H^2O$, durch Lösen des neutralen Oxalats in einer berechneten Menge Oxalsäurelösung darstellbar, bildet kleine, farblose, in Wasser ziemlich leicht lösliche Prismen.

Chininsuccinat: $2\,C^{20}H^{24}N^2O^2$, $C^4H^6O^4 + 8\,H^2O$, durch directe Neutralisation darstellbar, krystallisirt in langen, weissen, in kaltem Wasser schwer (bei 10° C. 1 : 910), in heissem Wasser und in Alkohol leicht löslichen Prismen.

Chininlactat bildet farblose, seidenglänzende, in Wasser schwer lösliche Nadeln. Das *Chininum ferro-lacticum* ist in einer ähnlichen Weise zu bereiten wie das *Chininum ferro-citricum*.

Chinintartrat: $2\,C^{20}H^{24}N^2O^2$, $C^4H^6O^6 + 2\,H^2O$, scheidet sich als ein weisser, krystallinischer, in Wasser schwer löslicher Niederschlag ab, wenn man Chininsulfatlösung mit neutralem Kaliumtartrat zusammenbringt. Beim freiwilligen Verdunsten einer alkoholischen Lösung gleicher Molecüle Chinin und Weinsäure scheidet sich saures Chinintartrat: $C^{20}H^{24}N^2O^2$, $C^4H^6O^6 + H^2O$, in leicht löslichen Krystallen aus.

Chinincitrat: $2\,C^{20}H^{24}N^2O^2$, $C^6H^8O^7 + 7\,H^2O$, wird entweder durch Sättigung von Chininhydrat (75 Thln.) mit Citronensäure (21 Thln.) in kochender Lösung (1 : 60), oder durch Wechselzersetzung von Chininhydrochlorid mit Natriumcitrat, dessen Lösung mit Citronensäure angesäuert ist, erhalten. Das aus kochendem Wasser umkrystallisirte Salz bildet kleine, weisse, in Wasser schwer lösliche (bei 12° C. 1 : 806, bei 100° C. 1 : 45) Prismen. Löst man dasselbe in kochendem Wasser, dem etwas mehr als ein Aequivalent freier Citronensäure zugesetzt ist, so scheiden sich beim Abkühlen schwer lösliche (bei 17° C. 1 : 638, bei 100° C. 1 : 40) Prismen des Salzes $C^{20}H^{24}N^2O^2$, $C^6H^8O^7$ aus. Durch Kochen genau berechneter Mengen von Chinin und Citronensäure mit der 60fachen Menge Wasser lässt sich auch die Verbindung $3\,C^{20}H^{24}N^2O^2$, $2\,C^6H^8O^7$ darstellen, welche ebenfalls in Wasser schwer löslich (bei 17° C. 1 : 882, bei 100° C. 1 : 42) ist.

Eisenchinincitrat.

Chininum ferro-citricum.

Darstellung. 3 Thle. Eisenpulver werden mit einer Lösung von 6 Thln. Citronensäure in 500 Thln. Wasser 48 Stunden lang unter öfterem Umschwenken im Wasserbade digerirt (vergl. unten) und wird alsdann das gebildete Eisencitrat nach dem Filtriren bei mässiger Wärme zur Consistenz eines dünnen Syrups eingedampft. Nach dem Erkalten füge man letzterem 1 Thl. frisch gefällten Chinins (aus 1,3 g Sulfat darzustellen, s. S. 1537) zu, streiche, nachdem sich dasselbe vollständig gelöst hat, die Flüssigkeit auf Glas- oder Porcellanplatten und trockne das Präparat bei mässiger Wärme (40 bis 50° C.) vollständig aus (*Pharm. germ. Ed. II*).

Eigenschaften. Das nach vorstehenden Angaben dargestellte Präparat bildet glänzende, durchscheinende, rothbraune Blättchen von eisenartigem und zugleich bitterem Geschmack. In Wasser löst es sich in jedem Mengenverhältniss allmählich auf; in Alkohol ist es wenig löslich. Seiner Zusammensetzung nach ist das Eisenchinincitrat als ein basisches Citrat des Eisenoxyduloxyds und des Chinins mit einem Gehalt von etwa 10 Proc. Chinin und etwa 21 Proc. Eisen zu betrachten. Die mit Salzsäure angesäuerte wässerige Lösung des Präparates giebt daher sowohl mit Ferro-, als auch mit Ferricyankalium eine blaue Fällung.

Durch Auflösen von Eisen in Citronensäurelösung wird zunächst schwer lösliches Eisenoxydulcitrat gebildet, welches erst, nachdem die Entwickelung von Wasserstoff beendet ist, durch Sauerstoffaufnahme in leicht lösliches Eisenoxyduloxydcitrat übergeht. Um die Bildung letzterer Verbindung zu beschleunigen, löse man das Eisen in der Citronensäure in einem offenen Gefäss (Porcellanschale) auf und digerire nach beendeter Wasserstoffentwickelung die Mischung unter Ersatz des verdampfenden Wassers so lange, bis die Flüssigkeit eine rothbraune Farbe angenommen hat.

Prüfung. Die gute Beschaffenheit des Eisenchinincitrats ergiebt sich zunächst durch die Farbe und die vollkommene, wenn auch langsame Löslichkeit in jeder Menge Wasser. Zur Bestimmung des Chiningehalts löse man

1 g in 3 bis 4 ccm Wasser, mache die Lösung mit Natronlauge stark alkalisch und schüttele sie alsdann dreimal mit je 10 ccm Aether aus. Nach dem Verdunsten des von der wässerigen Flüssigkeit mittelst eines Scheidetrichters abgehobenen, durch ein kleines, mit Aether befeuchtetes Filter filtrirten Aethers in einem kleinen, leichten Becherglas oder Kölbchen und Trocknen des Verdunstungsrückstandes bei 100° C. liefere das Präparat 0,1 g Chinin, welches sich bei näherer Prüfung als frei von fremden Chininbasen erweise. Zu letzterem Zweck werde das aus einer grösseren Menge des Präparats in obiger Weise abgeschiedene Chinin in alkoholischer Lösung genau mit verdünnter Schwefelsäure neutralisirt, die Flüssigkeit verdampft und der Rückstand nach Kerner (s. S. 1549) geprüft.

Der Gehalt an Fe^2O^3 des Eisenchinincitrats betrage annähernd 30 Proc. 1 g des Präparats liefere daher nach dem Durchfeuchten mit Salpetersäure, Eintrocknen und darauf folgendem Glühen etwa 0,3 g Fe^2O^3. Letzteres gebe an heisses Wasser nichts ab und blaüe rothes Lackmuspapier nicht (Alkalisalz).

Das *Chininum ferro-citricum* werde gut verschlossen und vor Licht geschützt aufbewahrt.

Aethylschwefelsaures Chinin: $C^{20}H^{24}N^2O^2$, $C^2H^5.HSO^4$, bereitet durch Wechselwirkung von äthylschwefelsaurem Baryum (38,5 Thln.) und saurem schwefelsaurem Chinin (100 Thln.) in alkoholischer Lösung und Verdunsten des Filtrats bei mässiger Wärme, bildet ein weisses, krystallinisches, in Wasser und in Alkohol leicht lösliches Pulver.

Ferrocyanwasserstoffsaures Chinin: $C^{20}H^{24}N^2O^2$, $H^4Fe(CN)^6 + 3H^2O$, erhält man als einen orangegelben, in Alkohol schwer löslichen, krystallinischen Niederschlag, wenn alkoholische Lösungen von Chinin und von Ferrocyanwasserstoffsäure mit einander gemischt werden (Dollfuss). Aus stark salzsaurer Lösung von Chininhydrochlorid wird durch concentrirte Ferrocyankaliumlösung ein grünlicher, amorpher Niederschlag: $C^{20}H^{24}N^2O^2$, $H^4Fe(CN)^6$, abgeschieden (Beckurts).

Ferricyanwasserstoffsaures Chinin: $C^{20}H^{24}N^2O^2$, $H^3Fe(CN)^6 + 1^1/_2 H^2O$, scheidet sich in goldgelben Blättchen ab beim Vermischen concentrirter Lösungen von Ferricyankalium und Chininhydrochlorid (Dollfuss). Es ist in Wasser ziemlich leicht löslich; seine wässerige Lösung erleidet jedoch beim Eindampfen eine Zersetzung.

Rhodanwasserstoffsaures Chinin: $C^{20}H^{24}N^2O^2$, $HCNS + H^2O$, durch Wechselwirkung von Rhodankalium und Chininhydrochlorid in heisser, wässeriger Lösung darstellbar, bildet farblose Prismen, die sich bei 20° C. in 562 Thln. Wasser lösen. Saures rhodanwasserstoffsaures Chinin: $C^{20}H^{24}N^2O^2$, 2 HCNS, wird ähnlich wie das neutrale Salz, jedoch in saurer, mit verdünnter Schwefelsäure versetzter Lösung erhalten. Gelbe Nadeln oder Prismen.

Harnsaures Chinin: $C^{20}H^{24}N^2O^2$, $C^5H^4N^4O^3$, wird beim Kochen von 1 Thl. Chinin mit $1^1/_2$ Thln. Harnsäure und 50 Thln. Wasser als ein weisses, krystallinisches Pulver erhalten, welches schwer in kaltem Wasser und Alkohol, leichter in kochendem löslich ist (Andreae).

Salzsaures Harnstoff-Chinin: $C^{20}H^{24}N^2O^2$, $HCl + CO(NH^2)^2$, $HCl + 5H^2O$ (*Chininum hydrochloricum carbamidatum*), wird erhalten, wenn man in die mässig erwärmte Lösung von 396,5 g Chininhydrochlorid in 250 Thln. Salzsäure von 1,07 specif. Gewicht 60 Thle. Harnstoff einträgt und die klare Flüssigkeit 24 Stunden lang an einen kühlen Ort stellt. Die sich ausscheidenden Krystalle sind zu sammeln, mit wenig kaltem Wasser zu waschen

und bei gewöhnlicher Temperatur zu trocknen. Die Mutterlauge liefert nach vorsichtigem Eindampfen eine weitere Krystallisation. Dieses Doppelsalz von Chinin- und Harnstoffhydrochlorid bildet farblose, vierseitige Prismen, die sich in der gleichen Menge Wasser lösen. Auch in Alkohol ist es leicht löslich. Es schmilzt bei 70 bis 75° C. Das Salz enthält etwa 60 Proc. Chinin (Drygin).

Chininbenzoat: $C^{20}H^{24}N^2O^2$, $C^7H^6O^2$, durch Neutralisation von Benzoësäure mit Chinin in alkoholischer Lösung oder durch Wechselwirkung von Chininhydrochlorid- und Natriumbenzoatlösung dargestellt, krystallisirt in kleinen, weissen Prismen, die sich bei 10° C. in 373 Thln. Wasser lösen.

Chininsalicylat: $C^{20}H^{24}N^2O^2$, $C^7H^6O^3$, wird durch Wechselzersetzung von Chininhydrochlorid (10 Thln.) und Natriumsalicylat (4,4 Thln.) als ein käsiger Niederschlag erhalten, der nach dem Abfiltriren, Abpressen und Auswaschen mit wenig Wasser durch Umkrystallisation aus Alkohol in concentrisch gruppirte Prismen verwandelt werden kann. Das Salz löst sich bei 16° C. in 225 Thln. Wasser, 20 Thln. Alkohol von 90 Proc. und 120 Thln. Aether. Dieselbe Verbindung wird gebildet, wenn eine alkoholische Chininlösung mit einer alkoholischen Lösung von Salicylsäure gesättigt und der Alkohol langsam verdunstet wird.

Chinintannat.

Chininum tannicum, gerbsaures Chinin.

Die Lösungen des Chinins und der Chininsalze werden durch wässerige Gerbsäurelösung noch in sehr starker Verdünnung gefällt. Je nach den Mengenverhältnissen, welche hierbei zur Anwendung gelangen, ist die Zusammensetzung der entstehenden Niederschläge eine sehr wechselnde. Treten Chininsulfat und Gerbsäure in wässeriger Lösung zu gleichen Molecülen in Wechselwirkung, so verbleibt ein Theil des Chinins in Lösung; wird die Gerbsäuremenge vermehrt, so resultiren tanninreichere Niederschläge, jedoch nicht im Verhältniss mit der mehr angewendeten Gerbsäure. Bei Anwendung von neutralem Chininsulfat ist die Fällung des Chinins eine vollständige, wenn auf 1 Mol. dieses Salzes etwas mehr als 3 Mol. Gerbsäure angewendet werden. Die Chinintannate haben um so weniger bitteren Geschmack, je reicher sie an Gerbsäure sind und umgekehrt. Zur Erzielung eines gleichmässigen Präparates ist es erforderlich, stets die gleichen Mengen von Gerbsäure und Chinin, und zwar immer unter denselben Bedingungen, zur Anwendung zu bringen.

Darstellung. Behufs Gewinnung des geschmacklosen Chinintannats (Roszn yay) der *Pharm. germ. Ed. III* und *IV* löse man 40 g Chininsulfat in 1200 g Wasser mit Hülfe von möglichst wenig verdünnter Schwefelsäure auf, füge dieser Lösung tropfenweise eine Auflösung von 80 g Tannin in 560 g Wasser und hierauf eine Lösung von 20 g Tannin in 320 g Wasser und 20 g Salmiakgeist von 10 Proc. unter Umrühren zu. Der hierdurch gebildete Niederschlag werde hierauf nach 12stündigem Stehen gesammelt, mit 400 g Wasser ausgewaschen, gepresst und alsdann mit 200 g Wasser so lange erwärmt, bis eine durchscheinende, gelbliche, harzartige Masse entstanden ist. Letztere werde zunächst bei 30 bis 40° C. und schliesslich bei 100° C. an einem dunkeln Ort getrocknet.

Das Präparat werde gut verschlossen und vor Licht geschützt aufbewahrt.

Eigenschaften. Das nach obiger Vorschrift dargestellte Chinintannat ist ein gelblichweisses, amorphes, geruchloses Pulver von kaum bitterem und

adstringirendem Geschmack. In Wasser und in verdünnten Säuren ist es namentlich in getrocknetem Zustande nur wenig löslich, etwas reichlicher in Alkohol. Das Salz enthält 30 bis 32 Proc. Chinin. Eine Verbindung der Formel $C^{20}H^{24}N^2O^2$, $2\,C^{14}H^{10}O^9$ würde 33,4 Proc. Chinin enthalten.

Prüfung. Die gute Beschaffenheit des Präparates ergiebt sich zunächst durch das Aeussere (s. oben), den sehr schwach bitteren Geschmack und die möglichst vollständige Abwesenheit von Chlor und Schwefelsäure (Prüfung eines mit salpetersäurehaltigem Wasser bereiteten Auszuges). Beim Verbrennen von 0,2 g Chinintannat verbleibe kein wägbarer Rückstand. Zur Bestimmung des Chiningehaltes suspendire man 1 g des Chinintannats in 4 ccm Wasser, mache die Mischung mit Natronlauge stark alkalisch und schüttele dieselbe dreimal mit je 10 ccm Aether aus. Das beim Verdunsten dieser Auszüge zurückbleibende Alkaloid ist nach dem Trocknen bei 100° C. zu wägen (vergl. *Chininum ferro-citricum*); es betrage wenigstens 0,3 g. Um diesen oder den aus einer grösseren Menge des Präparates in derselben Weise gewonnenen Rückstand auf fremde Chinabasen zu prüfen, neutralisire man dessen alkoholische Lösung genau mit verdünnter Schwefelsäure, verdunste zur Trockne und prüfe das restirende Sulfat nach dem Verfahren von Kerner (s. S. 1549).

Chinasaures Chinin: $C^{20}H^{24}N^2O^2$, $C^7H^{12}O^6 + 2\,H^2O$, durch Sättigung einer alkoholischen Chininlösung mit Chinasäure erhalten, krystallisirt in feinen, weissen Nadeln, die bei 11° C. sich in 3,5 Thln. Wasser und in 8,9 Thln. Alkohol lösen.

Phenol-Chinin: $C^{20}H^{24}N^2O^2$, C^6H^6O, durch Lösen einer äquivalenten Menge Phenol in einer heissen, alkoholischen Chininlösung darstellbar, scheidet sich sowohl aus Alkohol, als auch aus Wasser in zarten, nadelförmigen Krystallen aus, die bei 130° C. noch keine Zersetzung erleiden. Das Phenol-Chinin löst sich bei 16° C. in 400 Thln. Wasser und bei 13° C. in 80 Thln. Alkohol von 90 Proc. Bringt man in die heisse, wässerige Lösung des neutralen Chininsulfats eine äquivalente Menge Phenol, so scheiden sich beim Erkalten der Lösung weisse, glänzende, prismatische Krystalle von Phenol-Chininsulfat: $2\,C^{20}H^{24}N^2O^2$, H^2SO^4, $C^6H^6O + H^2O$, aus. Die gleiche Verbindung wird beim Auflösen von Chininsulfat in alkoholischer Carbolsäurelösung erhalten. Bei 15° C. löst sich das Salz in 680 Thln. Wasser und in 74 Thln. Alkohol von 80 Proc. Bei 100° C. verliert es 2 Mol. Wasser, jedoch kein Phenol. Mischt man zur heissen, wässerigen Lösung des neutralen, salzsauren Chinins Phenollösung zu, so scheidet sich beim Erkalten Phenol-Chininhydrochlorid: $2\,(C^{20}H^{24}N^2O^2, HCl)C^6H^6O + 2\,H^2O$, in weissen Prismen ab.

Wird in Chininbisulfatlösung eine äquivalente Menge Phenol gelöst, so scheidet sich zunächst eine ölige Masse aus, über der sich allmählich weisse Nadeln von Phenol-Chininbisulfat: $C^{20}H^{24}N^2O^2$, $H^2SO^4 + C^6H^6O + 2\,H^2O$, bilden. Durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser geht letztere Verbindung in Phenol-Chininsulfat über.

In entsprechender Weise lassen sich darstellen: Resorcin-Chininbisulfat: $C^{20}H^{24}N^2O^2$, $H^2SO^4 + C^6H^6O^2 + {}^1/_2\,H^2O$ (weisse, warzenförmige Krystalle); Resorcin-Chininsulfat: $2\,C^{20}H^{24}N^2O^2$, $H^2SO^4 + C^6H^6O^2 + {}^1/_2\,H^2O$ (farblose Nadeln); Hydrochinon-Chininbisulfat: $C^{20}H^{24}N^2O^2$, $H^2SO^4 + C^6H^6O^2$ (gelbe Nadeln); Hydrochinon-Chininsulfat: $2\,C^{20}H^{24}N^2O^2$, $H^2SO^4 + C^6H^6O^2$ (farblose Nadeln); Brenzcatechin-Chininsulfat: $2\,C^{20}H^{24}N^2O^2$, $H^2SO^4 + C^6H^6O^2 + H^2O$ (farblose Nadeln); Pyrogallol-Chininbisulfat: $C^{20}H^{24}N^2O^2$, $H^2SO^4 + C^6H^6O^3 + H^2O$ (goldglänzende, derbe Prismen); Pyrogallol-Chininsulfat: $2\,C^{20}H^{24}N^2O^2$, $H^2SO^4 + C^6H^6O^3$

+ H^2O (gelbe Prismen); Orcin-Chininsulfat: $2\,C^{20}H^{24}N^2O^2$, H^2SO^4 + $C^7H^8O^2$ + H^2O (farblose Nadeln). Thymol und Eugenol geben derartige Verbindungen nicht, wogegen sich von obigen Phenolen auch Verbindungen darstellen lassen, die dem Phenol-Chininhydrochlorid entsprechen (Hesse).

Phenolsulfosaures Chinin, durch Wechselwirkung äquivalenter Mengen von phenolsulfosaurem Baryum (s. S. 993) und Chininsulfat darstellbar, ist eine gelblichweisse, harzartige, spröde, in der Wärme erweichende Masse, welche schwer löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol ist.

Chininpikrat scheidet sich als ein gelber, krystallinischer, in Wasser sehr wenig löslicher Niederschlag aus beim Vermischen von wässeriger Pikrinsäure- und Chininsalzlösung. In Alkohol ist es leicht löslich; beim freiwilligen Verdunsten scheidet es sich daraus in gelben Nadeln ab.

Anethol-Chinin: $2\,C^{20}H^{24}N^2O^2$, $C^{10}H^{12}O + 2\,H^2O$, *Chininum anisatum*, scheidet sich beim Erkalten einer heissen, alkoholischen Lösung von 5 Thln. Chinin und 1 Thl. Anisöl in glasglänzenden, vierseitigen, rhombischen Doppelpyramiden ab. Die Verbindung riecht kaum nach Anisöl. In Wasser ist sie nur sehr wenig löslich, auch kalter Alkohol löst nur geringe Mengen davon auf; in siedendem Alkohol und in Aether ist sie leicht löslich. Salzsäure löst das Anethol-Chinin unter Abscheidung von Anethol.

Eugenol-Chinin: $C^{20}H^{24}N^2O^2$, $C^{10}H^{12}O^2$ (nelkensaures Chinin), durch Lösen von Chinin und Nelkenöl in siedendem Alkohol darstellbar, bildet lange, seidenglänzende Nadeln, die wenig in Wasser und in kaltem Alkohol, aber leicht in Aether löslich sind. Von Ammoniak und Kalilauge wird es nicht zersetzt.

Chloral-Chinin: $C^{20}H^{24}N^2O^2$, C^2HCl^3O, ist eine amorphe, in Alkohol schwer lösliche Masse, die durch verdünnte Säuren in ihre Componenten zerlegt wird. Zur Darstellung wird die Lösung von 324 Thln. wasserfreien Chinins in Chloroform mit absolutem Aether und dann mit 147,5 Thln. wasserfreien Chlorals versetzt. Man erwärmt alsdann und wäscht die ausgeschiedene Verbindung mit Aether (Mazzara).

Chinin-Carbonylchlorid: $Cl.CO.C^{20}H^{23}N^2O^2$, durch Einwirkung von $COCl^2$ auf Chinin darstellbar, soll frei von bitterem Geschmack sein. Farblose, bei 187° C. schmelzende Nadeln.

Chinincarbonsäureäther: $CO<\begin{matrix}O.C^2H^5\\C^{20}H^{23}N^2O^2\end{matrix}$, Euchinin, wird durch Einwirkung von Chlorkohlensäureäther erhalten. Zarte, weisse, bei 95° C. schmelzende Nadeln von kaum bitterem Geschmack, schwer löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und in Aether. Das gerbsaure Euchinin, Euchinintannat, soll ganz geschmacklos sein (Zimmer u. Comp.).

Phosphorylchinin: $PO(C^{20}H^{23}N^2O^2)^3$, entsteht bei der Einwirkung von $POCl^3$ auf Chinin. Dasselbe ist schwer löslich in Wasser, Alkohol und Aether; es schmilzt bei 260° C. Mit Säuren verbindet es sich zu Salzen (Zimmer u. Comp.).

Chinidin: $C^{20}H^{24}N^2O^2$.

Syn.: Conchinin, β-Chinin, β-Chinidin, krystallisirtes Chinioidin, Cinchotin, Chinotin, Pitayin. Diese mit dem Chinin isomere Base wurde im Jahre 1848 von van Heijningen aus dem Chinioidin abgeschieden, nachdem sie schon im Jahre 1833 von Henry und Delondre

beobachtet, jedoch irrthümlicher Weise für Chininhydrat gehalten war. Mit ihrer näheren Untersuchung beschäftigten sich besonders Pasteur, Hlasiwetz, Kerner und Hesse.

Das Chinidin findet sich in der Mehrzahl der zur Chininfabrikation verwendeten echten Chinarinden, besonders in den Rinden von *Cinchona pitayensis, C. amygdalifolia* und einer auf Java unter dem Namen *C. Calisaya* cultivirten Cinchonaart.

Darstellung. Das Chinidin bleibt bei der Darstellung des Chininsulfats in den Mutterlaugen und geht, falls von seiner Gewinnung abgesehen wird, in das Chinioidin über. Das käufliche Chinioidin ist daher meist das geeignetste Material für die Darstellung dieses Alkaloids. Zu diesem Zweck extrahirt man nach Hesse das gepulverte Chinioidin wiederholt mit Aether, löst die von demselben aufgenommenen Alkaloide nach dem Abdestilliren des Aethers in verdünnter Schwefelsäure, neutralisirt die filtrirte Flüssigkeit genau mit Ammoniak und fügt zur Abscheidung von Chinin und Cinchonidin so lange eine gesättigte Lösung von Seignettesalz zu, als hierdurch noch eine Fällung bewirkt wird. Das Filtrat von diesem aus Chinin und Cinchonidintartrat bestehenden Niederschlag wird hierauf mit etwas Thierkohle entfärbt und mit Jodkaliumlösung versetzt. Die Ausfällung mit Jodkalium darf nicht in zu concentrirter Lösung vorgenommen werden, da sich anderenfalls harzartige Massen mit ausscheiden. Das nach längerem Stehen abgeschiedene pulverige jodwasserstoffsaure Chinidin wird gesammelt, abgepresst, mit Ammoniak zersetzt und die abgeschiedene Base in essigsaurer Lösung mit Thierkohle von Neuem entfärbt. Aus der auf diese Weise erzielten farblosen Lösung scheidet man alsdann das Chinidin abermals durch Ammoniak ab und krystallisirt es schliesslich aus siedendem Alkohol um.

In gleicher Weise lässt sich das Chinidin auch direct aus den Mutterlaugen der Chininsulfatfabrikation (s. S. 1546) gewinnen.

Eigenschaften. Das Chinidin krystallisirt aus Alkohol in glänzenden, vierseitigen, monoklinen Prismen, welche 1 Mol. Alkohol (Krystallalkohol) enthalten. An der Luft werden diese Krystalle jedoch sehr bald undurchsichtig, indem sie einen Theil des Alkohols verlieren, der Rest des Alkohols entweicht dann erst bei 120° C., ohne dass Schmelzung eintritt. Aus Aether scheidet es sich in Rhomboëdern aus, aus siedendem Wasser in zarten Blättchen mit $1^1/_2$ Mol. Krystallwasser. Letztere Verbindung verwittert nicht bei gewöhnlicher Temperatur. Das entwässerte Chinidin schmilzt bei 168° C. Das Chinidin löst sich bei 15° C. in 2000 Thln., bei 100° C. in 750 Thln. Wasser, ferner bei 20° C. in 26 Thln. Alkohol von 80 Proc. und in 22 Thln. Aether von 0,729 specif. Gewicht. In kochendem Alkohol (1 : 4) und in Chloroform ist es leicht löslich, dagegen wird es von Petroleumäther nur sehr wenig gelöst. Die Lösungen besitzen schwach alkalische Reaction, stark bitteren Geschmack und lenken den polarisirten Lichtstrahl nach rechts ab. Wird das Chinidin mit Schwefelsäure und anderen Oxysäuren im Ueberschuss versetzt, so zeigen die betreffenden Lösungen, besonders im verdünnten Zustande, stark blaue Fluorescenz. Gegen Chlorwasser und Ammoniak verhält sich das Chinidin und seine Salze ebenso wie das Chinin. Auch in seinem Verhalten gegen Agentien ist es dem Chinin sehr ähnlich. Beim Erhitzen mit Glycerin auf 180° C. geht es in Chinicin (s. S. 1541) über; dieselbe Base wird gebildet, wenn das Chinidinbisulfat zum Schmelzen oder das neutrale Sulfat mit etwas Wasser und Schwefelsäure mehrere Stunden lang auf 120 bis 130° C. erhitzt wird. Durch Lösen des Chinidins in der 10fachen Menge concentrirter Schwefelsäure wird Isochinidin: $C^{20}H^{24}N^2O^2$, gebildet. Letzteres krystallisirt aus Aether in langen Nadeln. Dasselbe liefert ein in

glänzenden Nadeln krystallisirendes Sulfat: $2\,C^{20}H^{24}N^2O^2$, $H^2SO^4 + 8\,H^2O$ (Hesse). Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat[1]) und mit Chromsäure liefert das Chinidin dieselben, bei der Einwirkung von starker Salzsäure sehr ähnliche Zersetzungsproducte wie das Chinin. Durch sein Verhalten gegen Jodmethyl und Jodäthyl charakterisirt es sich als eine tertiäre Aminbase. Wird das Chinidinäthyljodid: $C^{20}H^{24}N^2O^2.C^2H^5J$, sechs bis acht Stunden lang mit Alkohol und Jodäthyl auf 100° C. erhitzt, so geht es in Chinidindiäthyljodid: $C^{20}H^{24}N^2O^2(C^2H^5J)^2 + 3\,H^2O$, über, welches in hellgelben, bei 134° C. schmelzenden Prismen krystallisirt.

Das Chinidin verbindet sich leicht mit Alkoholen, z. B. $C^{20}H^{24}N^2O^2$, $CH^3.OH$, $C^{20}H^{24}N^2O^2$, $C^2H^5.OH$; diese Verbindungen verlieren den Alkohol erst bei 120° C., oder durch Behandlung mit Wasser.

Das Chinidin und noch mehr sein Sulfat finden wegen ihrer antifebrilen Wirkung beschränkte arzneiliche Anwendung.

Mit Säuren liefert das Chinidin zwei Reihen von Salzen, saure und neutrale, welche den entsprechenden Cinchoninsalzen in ihren Eigenschaften näher stehen als den Chininsalzen. Die Darstellung der Chinidinsalze entspricht derjenigen der Chinin- und Cinchoninsalze. Dieselben sind besonders von Hesse untersucht.

Neutrales Chinidinsulfat: $2\,C^{20}H^{24}N^2O^2$, $H^2SO^4 + 2\,H^2O$, bildet lange, weisse, nicht verwitternde Prismen, die sich leicht in kochendem, etwas schwerer in kaltem Wasser (bei 15° C. 1 : 100) lösen. Von siedendem Alkohol und von Chloroform (bei 61 bis 62° C. 1 : 9, bei 15° C. 1 : 19,5) wird es leicht gelöst.

Um das Chinidinsulfat auf seine Reinheit (Abwesenheit von Cinchonin-, Cinchonidinsulfat etc.) zu prüfen, erwärme man 0,5 g des zu prüfenden Sulfats mit 10 ccm Wasser auf etwa 60° C., füge dann 0,5 g reinen Jodkaliums zu, rühre die Mischung einige Male um, lasse erkalten und filtrire nach etwa einer Stunde. War das Präparat rein, so bleibt das Filtrat auf Zusatz eines Tropfens Ammoniak von 10 Proc. vollkommen klar; eine eintretende Trübung weist auf die Gegenwart von Cinchonin- und Cinchonidinsulfat hin. In 10 Thln. siedenden und in 20 Thln. kalten Chloroforms löse sich das zu prüfende Chinidinsulfat allmählich vollkommen klar auf; Chinin- und Cinchonidinsulfat bleiben ungelöst. Versetzt man ferner die wässerige, mit etwas verdünnter Schwefelsäure angesäuerte Lösung des Chinidinsulfats (1 : 20) mit Ammoniak bis zur alkalischen Reaction und schüttelt hierauf das Gemisch mit einem gleichen Volum Aether, so resultire eine klare Lösung des ausgeschiedenen Alkaloids. Ein Gehalt an Cinchonin, sowie an grösseren Mengen von Cinchonidin würde sich durch eine weisse, pulverige Abscheidung an der Berührungsfläche der beiden Flüssigkeiten zu erkennen geben (Hesse).

Saures Chinidinsulfat: $C^{20}H^{24}N^2O^2$, $H^2SO^4 + 4\,H^2O$, krystallisirt in langen, farblosen Prismen, die sich bei 10° C. in 8,7 Thln. Wasser lösen. Mit Jod geht es mehrere, dem Herapathit ähnliche Verbindungen ein.

Chinidinhydrochlorid: $C^{20}H^{24}N^2O^2$, $HCl + H^2O$, bildet glänzende Prismen, die sich leicht in Alkohol, Chloroform und kochendem Wasser,

[1]) In saurer Lösung entsteht hierbei zunächst Chitenidin: $C^{19}H^{22}N^2O^4 + 2\,H^2O$, und Ameisensäure. Dasselbe bildet dünne, bei 246° C. unter Zersetzung schmelzende Blättchen, die ziemlich leicht in heissem Wasser löslich sind. Die Lösung in verdünnter Schwefelsäure zeigt blaue Fluorescenz; Chlorwasser und Ammoniak rufen eine grüne Färbung hervor, die auf Zusatz von Ferrocyankalium schwarzviolett wird (Forst, Böhringer).

sowie in 62,5 Thln. Wasser von 10° C. lösen. Das saure Chinidinhydrochlorid: $C^{20}H^{24}N^2O^2$, 2 HCl + H^2O, krystallisirt in kleinen Prismen, die schwer in verdünnter Salzsäure, fast unlöslich in Chloroform sind. Das Chinidinhydrobromid: $C^{20}H^{24}N^2O^2$, HBr, bildet körnige, in 200 Thln. Wasser lösliche Krystalle. Das Chinidinhydrojodid: $C^{20}H^{24}N^2O^2$, HJ, scheidet sich aus verdünnter Lösung in farblosen Prismen, aus concentrirterer als sandiges, krystallinisches Pulver ab, welches bei 15° C. in 1250 Thln. Wasser löslich ist. Jodwasserstoffsäure vom specif. Gewicht 1,96 führt bei gewöhnlicher Temperatur das Chinidin in gelbe Tafeln von Chinidintrihydrojodid: $C^{20}H^{24}N^2O^2$, 3 HJ, über. Chinidinnitrat: $C^{20}H^{24}N^2O^2$, HNO^3, krystallisirt in dicken, in 85 Thln. Wasser von 15° C. löslichen Prismen. Chinidinphosphat: $C^{20}H^{24}N^2O^2$, H^3PO^4, scheidet sich aus genau neutralisirter Lösung in kleinen Prismen ab, die bei 10° C. in 131 Thln. Wasser löslich sind. Chinidinchromat: 2 $C^{20}H^{24}N^2O^2$, H^2CrO^4 + 6 H^2O, krystallisirt in gelben, ziemlich leicht löslichen Tafeln. Chinidinoxalat: 2 $C^{20}H^{24}N^2O^2$, $C^2H^2O^4$ + H^2O, bildet kleine, farblose Krystalle, die sich in 151 Thln. Wasser bei 15° C. lösen. Chinidintartrat: 2 $C^{20}H^{24}N^2O^2$, $C^4H^6O^6$ + H^2O, löst sich bei 15° C. in 38,8 Thln. Wasser; saures Chinidintartrat: $C^{20}H^{24}N^2O^2$, $C^4H^6O^6$ + 3 H^2O, bei 10° C. in 400 Thln. Wasser. Beide Tartrate bilden glänzende, weisse Prismen. Chinidinsalicylat: $C^{20}H^{24}N^2O^2$, $C^7H^6O^3$, krystallisirt aus kochendem Wasser in weissen Nadeln, die leicht in Alkohol und Chloroform, schwer in kaltem Wasser löslich sind. Chinidintannat ist ein amorphes, gelbliches, dem Chinintannat (s. S. 1559) ähnliches Pulver.

Chinidin-Chinin: $C^{20}H^{24}N^2O^2$, $C^{20}H^{24}N^2O^2$ + 3 H^2O, scheidet sich in farblosen Krystallen aus beim Vermischen, bezüglich Verdunsten der ätherischen Lösungen der Componenten.

Diconchinin: $C^{40}H^{46}N^4O^3$, scheint das Chinin und Chinidin in allen Chinarinden zu begleiten. Es ist eine amorphe Base, die auch nur amorphe Salze bildet. In schwefelsaurer Lösung fluorescirt es wie das Chinin und das Chinidin, auch giebt es ebenso wie diese Alkaloide mit Chlorwasser und Ammoniak eine Grünfärbung. Seine Lösungen sind rechtsdrehend (Hesse).

Cinchonin: $C^{19}H^{22}N^2O$.

Moleculargewicht: 294.

(In 100 Theilen, C: 77,55; H: 7,48; N: 9,53; O: 5,44.)

Geschichtliches. Das Cinchonin wurde bereits im Jahre 1811 von Gomez im krystallisirten Zustande aus Chinarindenextract isolirt, jedoch erst von Pelletier und Caventou als eine organische Base erkannt. Die von Regnault aufgestellte und früher allgemein acceptirte Formel $C^{20}H^{24}N^2O$ ist von Skraup 1879 berichtigt worden. Mit der Untersuchung des Cinchonins beschäftigten sich besonders Hesse, Skraup, Weidel, Königs.

Vorkommen. Das Cinchonin findet sich als ein steter Begleiter des Chinins in den echten, besonders in den braunen Chinarinden vor.

Darstellung. Diese Base wird gewöhnlich bei der Chininfabrikation in beträchtlichen Mengen als Nebenproduct gewonnen, und zwar scheidet sie sich, wenn sie reichlich in den verarbeiteten Rinden vorhanden ist, zum Theil schon aus dem heissen alkoholischen Auszug der Rohalkaloide in Krystallen aus. Die Hauptmenge derselben verbleibt jedoch stets als Sulfat in der Mutterlauge von der Darstellung des neutralen schwefelsauren Chinins (Chininsulfat löst sich bei 15° C. 1 : 800, Cinchoninsulfat 1 : 60 in Wasser auf). Um aus diesen Mutterlaugen reines Cinchonin zu gewinnen, scheidet

man daraus zunächst das Cinchonidin durch Zusatz von concentrirten Seignettesalzlösungen als Tartrat ab, fällt dann in dem Filtrat davon die Basen durch Natronlauge aus, sammelt den harzartigen Niederschlag, wäscht ihn mit Wasser aus und löst ihn in möglichst wenig kochendem Weingeist. Beim Erkalten der Lösung scheidet sich das Cinchonin in Krystallen aus, wogegen das leichter lösliche Chinidin in den Mutterlaugen verbleibt. Ist die Menge letzterer Base eine beträchtliche, so lohnt es sich der Mühe, dieselbe durch Jodkalium aus dem Filtrat des Cinchonidintartrats als Hydrojodid auszufällen und erst dann das in der Lauge noch verbleibende Cinchonin durch Natronlauge abzuscheiden. Um das Cinchonin noch weiter zu reinigen, wäscht man die ausgeschiedenen Krystalle mit wenig Alkohol, neutralisirt hierauf die Base mit Schwefelsäure und reinigt das gebildete Sulfat durch wiederholte Umkrystallisation aus kochendem Wasser. Aus der Lösung dieses Salzes scheidet man dann das Cinchonin durch Ammoniak von Neuem ab und krystallisirt es schliesslich aus heissem Alkohol um.

Eigenschaften. Das Cinchonin bildet farblose, durchsichtige, luftbeständige Nadeln oder Prismen des monoklinen Systems, welche bei 220° C. anfangen, sich zu verflüchtigen und gegen 250° C. unter theilweiser Zersetzung schmelzen. Im Wasserstoff- oder Ammoniakgasstrom lässt es sich ohne Zersetzung zu langen Nadeln sublimiren. Es besitzt alkalische Reaction und stark bitteren Geschmack. 1 Thl. Cinchonin bedarf nach Hesse bei 20° C. zur Lösung 3670 Thle. Wasser, 125,7 Thle. Alkohol von 85 Proc., 100 Thle. Alkohol von 90 Proc., 371 Thle. Aether und 280 Thle. Chloroform. In Ammoniak und in Aetzlaugen, sowie in Petroleumäther ist es nahezu unlöslich. Siedendes Wasser löst nicht wesentlich mehr (1 : 2500) als kaltes. Die wässerige Lösung des Cinchonins zeigt keine Fluorescenz, wenn sie mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert wird. Die Auflösungen des Cinchonins und seiner Salze lenken den polarisirten Lichtstrahl nach rechts ab, die Stärke der Ablenkung ist bei gleichen Mengen des Alkaloids je nach der Natur des Lösungsmittels eine verschiedene. Durch Chlorwasser und Ammoniak erleiden die Cinchoninlösungen keine Grünfärbung; überhaupt ist bisher keine charakteristische Reaction dieses Alkaloids bekannt. Im trockenen und im feuchten Zustande, sowie in wässeriger Lösung ist das Cinchonin weit lichtbeständiger als das Chinin; sogar im Sonnenlicht erleidet es nur sehr langsam eine Braunfärbung. Durch Wärme wird das Cinchonin, namentlich bei Gegenwart von Glycerin (bei 180° C.), in das isomere, amorphe Cinchonicin (s. Cinchoninsulfat) verwandelt.

Concentrirte Schwefelsäure und Salpetersäure lösen das Cinchonin ohne Färbung. Rauchende Schwefelsäure führt es in amorphe Cinchoninsulfosäure: $C^{19}H^{21}N^2O.SO^3H$, über. Durch Auflösen des Cinchonins in der zehnfachen Menge concentrirter Schwefelsäure und 24stündiges Stehenlassen der Lösung bei gewöhnlicher Temperatur entsteht nach Hesse das in Aether leicht lösliche Isocinchonin, und zwar entsteht nach Skraup hierbei zunächst α- und dann β-Isocinchonin. Wird Cinchoninsulfat zwei Tage lang am Rückflusskühler mit 14 Thln. verdünnter Schwefelsäure (1 : 1) gekocht, so geht es nach Jungfleisch in mehrere, zum Theil bisher nur wenig studirte Isomere des Cinchonins: $C^{19}H^{22}N^2O$, Cinchonibin, Cinchonifin, Cinchonigin (β-Isocinchonin) und δ-Cinchonin, Cinchonilin (α-Isocinchonin), sowie in α- und β-Oxycinchonin: $C^{19}H^{22}N^2O^2$, über.

Das α-Isocinchonin: $C^{19}H^{22}N^2O$, ist dem β-Isocinchonin sehr ähnlich; es schmilzt ebenfalls bei 127° C., ist jedoch rechtsdrehend. Das β-Isocinchonin: $C^{19}H^{22}N^2O$, welches auch beim Kochen von Hydrochlor- oder Hydrobromcinchonin (s. unten) mit alkoholischer Kalilauge entsteht, bildet glas-

glänzende, bei 127° C. schmelzende Prismen, die leicht in Alkohol, Aether und Chloroform löslich sind. Linksdrehend. δ-Cinchonin schmilzt bei 151° C.; dasselbe ist rechtsdrehend und in Aether schwer löslich, ihm ähnlich ist das ε-Cinchonin von Cordier.

Cinchotoxin: $C^{19}H^{22}N^2O$, entsteht bei 33stündigem Kochen von 100g Cinchonin, 200g Essigsäure von 50 Proc. und 1200g Wasser. Farblose, bei 58 bis 59° C. schmelzende Krystalle, welche leicht in Alkohol, Aether und Chloroform löslich sind. Giftig, identisch mit Cinchonicin (v. Miller, Rohde).

Beim Kochen mit starker Salpetersäure (1,4 specif. Gewicht) zerfällt Cinchonin in γ-Chinolincarbonsäure oder Cinchoninsäure (s. S. 1345), β-, γ-Pyridindicarbonsäure, α-, β-, γ-Pyridintricarbonsäure (siehe S. 1331 und 1352), Chinolsäure: $C^9H^6N^2O^4$, eine in Wasser äusserst leicht lösliche, stark reducirend wirkende Base: $C^{16}H^{18}N^2O^5$, deren Salze krystallisirbar sind, und andere Producte (Weidel).

Kocht man Cinchonin mit der acht- bis zehnfachen Menge Salpetersäure von 1,4 specif. Gewicht, so tritt nach einiger Zeit unter Entwickelung braunrother Dämpfe eine sehr stürmische Reaction ein, gleichzeitig nimmt die Flüssigkeit eine dunkel orangegelbe Farbe an. Eine vollständige Zersetzung des angewendeten Cinchonins findet (bei $^1/_2$kg) jedoch erst nach 70- bis 80stündigem Kochen statt, und zwar ist dieselbe daran zu erkennen, dass der in einer Probe des Reactionsproductes durch Ammoniak entstehende Niederschlag sich in einem Ueberschuss des Fällungsmittels vollständig wieder löst. Dampft man alsdann die saure Flüssigkeit zum Syrup ein und löst letzteren in so viel Wasser, dass das Gewicht der Lösung zehnmal mehr beträgt als das des angewendeten Cinchonins, so scheidet sich beim längeren Stehen die Chinolsäure aus, während die übrigen, gleichzeitig gebildeten Säuren in der Mutterlauge verbleiben (Weidel).

Die Chinolsäure: $C^9H^6N^2O^4$, bildet leichte, wollige, gelblichweisse, glanzlose Krystalle, welche fast unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether sind. Aetzkali oder Ammoniak färben sie intensiv carminroth. Durch längeres Erhitzen mit concentrirter Salpetersäure auf 170° C. geht sie zum Theil in β-, γ-Pyridincarbonsäure (s. S. 1331) über; die Hauptmenge erleidet hierbei eine tiefer greifende Zersetzung.

Wird Cinchonin in saurer Lösung vorsichtig mit Kaliumpermanganat oxydirt[1]) (auf 17 Thle. Cinchoninsulfat 19 Thle. Permanganat), so wird es im Wesentlichen in Ameisensäure und Cinchotenin: $C^{18}H^{20}N^2O^3$, zerlegt:

$$C^{19}H^{22}N^2O + 4\,O = CH^2O^2 + C^{18}H^{20}N^2O^3.$$

Bei Anwendung grösserer Mengen von Kaliumpermanganat (auf 1 Thl. Cinchoninsulfat 9 Thle. Permanganat) wird das Cinchonin zu α-, β-, γ-Pyridintricarbonsäure (s. S. 1332) oxydirt (Skraup).

Das Cinchotenin: $C^{18}H^{20}N^2O^3 + 3\,H^2O$, bildet weisse, glänzende, bei 197 bis 198° C. schmelzende Nadeln oder Blätter, welche wenig in kaltem

[1]) Das bei der Oxydation des käuflichen Cinchonins auftretende Cinchotin: $C^{19}H^{24}N^2O$ (Hydrocinchonin, Pseudocinchonin — Hesse), ist kein Umwandlungsproduct des Cinchonins, sondern eine in der Handelswaare präexistirende, gegen Kaliumpermanganat sehr beständige Chinabase. Das Cinchotin bildet kleine, glänzende, alkalisch reagirende, bei 267 bis 268° C. schmelzende Prismen, die bei gewöhnlicher Temperatur in 1360 Thln. Wasser, 534 Thln. Aether und 90 Thln. Alkohol von 90 Proc. löslich sind. Die alkoholische Lösung lenkt den polarisirten Lichtstrahl nach rechts ab. Die Salze des Cinchotins sind gut krystallisirbar; sie ähneln den Cinchoninsalzen.

Wasser und in Alkohol, leicht in einem Gemisch von 2 Vol. Chloroform und 1 Vol. absolutem Alkohol löslich sind. Auch in Säuren, verdünnten Aetzalkalien und in Barytwasser ist es leicht löslich. Seine Lösungen lenken den polarisirten Lichtstrahl nach rechts ab. Mit Platinchlorid und Goldchlorid liefert das Cinchotenin gut krystallisirende Doppelsalze. Wird das Sulfat des Cinchotenins auf 140 bis 150° C. erhitzt, so geht es in die entsprechende Verbindung des damit isomeren, amorphen Cinchotenicins über.

Durch Chromsäurelösung und verdünnte Schwefelsäure wird das Cinchonin in γ-Chinolinmonocarbonsäure oder Cinchoninsäure (s. S. 1345), Kohlensäure, Ameisensäure, Oxychinolin: $C^9H^6(OH)N + 3\,H^2O$, Kynurin (farblose Nadeln, die wasserfrei bei 201° C. schmelzen), Cincholoiponsäure: $C^8H^{13}NO^4$ (s. S. 1539), Cincholoipon: $C^9H^{17}NO^2$ (eine schwach linksdrehende Base, deren Salze krystallisirbar sind) und in andere Körper übergeführt (Skraup). Wird es in schwefelsaurer Lösung mit Kaliumnitrit gekocht, so wird es in Oxycinchonin: $C^{19}H^{22}N^2O^2$, verwandelt (Schützenberger). Bei mehrwöchentlichem Stehen von Cinchoninhydrochlorid mit der 10fachen Menge Salzsäure, die bei —17° C. gesättigt ist, entsteht Hydrochlorcinchonin: $C^{19}H^{23}N^2OCl$. Letzteres bildet farblose, bei 212 bis 213° C. schmelzende Krystalle. Bromwasserstoffsäure erzeugt unter den gleichen Bedingungen das in Blättchen krystallisirende Hydrobromcinchonin: $C^{19}H^{23}N^2OBr$ (Königs). Wird das Cinchonin mit der fünffachen Menge Jodwasserstoffsäure von 1,7 specif. Gewicht im Wasserbade erwärmt, so scheidet sich ein gelber krystallinischer Niederschlag von Cinchonintrihydrojodid: $C^{19}H^{22}N^2O,\,3\,HJ$, aus (Pum). Beim Erhitzen mit der fünffachen Menge Salzsäure von 1,125 specif. Gewicht auf 150° C. geht das Cinchonin in Apocinchonin: $C^{19}H^{22}N^2O$ (Allocinchonin), über, welches aus Alkohol in farblosen, bei 209° schmelzenden Prismen krystallisirt (Hesse). Phosphorpentachlorid erzeugt das in rhombischen, bei 72° C. schmelzenden Prismen krystallisirende Cinchoninchlorid: $C^{19}H^{21}N^2Cl$. Beim längeren Kochen mit alkoholischer Kalilauge geht letztere Verbindung in eine neue Base, das Cinchen: $C^{19}H^{20}N^2$, über, die in farblosen, bei 123 bis 125° C. schmelzenden, rhombischen Blättchen krystallisirt. Brom führt das Cinchen in α-Cinchenbromid: $C^{19}H^{20}N^2Br^2$ (Schmelzp. 115° C.), und in β-Cinchenbromid: $C^{19}H^{20}N^2Br^2$ (Schmelzp. 133 bis 134° C.), über. Durch Erhitzen von Cinchen mit concentrirter Salzsäure oder Bromwasserstoffsäure auf 220° C. wird Apocinchen: $C^{19}H^{19}NO$, gebildet, farblose, bei 210° C. schmelzende, bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt flüchtige Krystalle. Wird das Cinchen mit Phosphorsäure auf 170 bis 180° C. erhitzt, so wird es in Merochinen (s. S. 1540) und Lepidin: $C^{10}H^9N$, gespalten (Königs). Cinchonin und Chinin (s. S. 1545) zeigen somit bei diesem Abbau ein durchaus analoges Verhalten:

$C^9H^6N—C^{10}H^{15}(OH)N$	Cinchonin
$C^9H^6N—C^{10}H^{15}ClN$	Cinchoninchlorid
$C^9H^6N—C^{10}H^{14}N$	Cinchen
$C^9H^6N—C^{10}H^{13}O$	Apocinchen
$C^{10}H^9N$	$C^9H^{15}NO^2$
Lepidin	Merochinen

$C^9H^5(O.CH^3)N—C^{10}H^{15}(OH)N$ . .	Chinin
$C^9H^5(O.CH^3)N—C^{10}H^{15}ClN$ . . .	Chininchlorid
$C^9H^5(O.CH^3)N—C^{10}H^{14}N$	Chinen
$C^9H^5(O.CH^3)N—C^{10}H^{13}O$	Apochinen
$C^{10}H^9(O.CH^3)N$	$C^9H^{15}NO^2$
Methoxylepidin	Merochinen

Durch Oxydation und weiteren Abbau lässt sich das Apocinchen in γ-Chinolinphenol: $\begin{matrix} C^9H^6N \\ | \\ C^6H^4.OH \end{matrix}$, verwandeln; farblose, bei 208° C. schmelzende Krystalle. Das Gleiche ist auch bei dem Apochinen (s. S. 1540) der Fall, da es nach Königs in Apocinchen verwandelt werden kann. Wenn somit sowohl das Cinchonin, als auch das Chinin in γ-Chinolinphenol überführbar sind, so folgt hieraus noch nicht, dass diese Alkaloide unmittelbare Abkömmlinge des Chinolinphenols sind. Es ist vielmehr wahrscheinlich, dass das Chinolinphenol erst durch moleculare Umlagerung bei dem Abbau dieser Basen gebildet wird.

Durch Einwirkung von Chlorgas auf die wässerige concentrirte und erwärmte Lösung des Cinchoninhydrochlorids scheidet sich das Chlorhydrat des Cinchonindichlorids: $C^{19}H^{22}Cl^2N^2O$, als schweres Krystallpulver aus. Brom erzeugt unter den gleichen Bedingungen Cinchonindibromid: $C^{19}H^{22}Br^2N^2O + H^2O$. Wird das Cinchonindibromid 16 bis 20 Stunden lang mit alkoholischer Kalilauge gekocht, so geht es in Dehydrocinchonin: $C^{19}H^{20}N^2O$ (Schmelzp. 202 bis 203° C.), über. Durch PCl^5 kann letztere Verbindung in Dehydrocinchoninchlorid: $C^{19}H^{19}N^2Cl$ (Schmelzp. 148 bis 149° C.), und dieses durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge in Dehydrocinchen: $C^{19}H^{18}N^2 + 3\,H^2O$ (Schmelzp. 60° C.), verwandelt werden (Königs). Versetzt man 1 Mol. Cinchoninhydrochlorid, welches in Alkohol von 70 Proc. gelöst ist, unter Abkühlung mit der Lösung von 1 Mol. Brom in Alkohol, so scheidet Ammoniak aus der entfärbten Flüssigkeit Monobromcinchonin: $C^{19}H^{21}BrN^2O$, ab, welches nach kurzer Zeit sich krystallinisch absetzt. Durch Kochen mit alkoholischer Kalilösung wird aus letzterer Verbindung gut krystallisirendes Oxycinchonin: $C^{19}H^{21}(OH)N^2O$, erhalten (Kopp). Reibt man 2 Thle. Cinchonin mit 1 Thl. Jod zusammen, so entsteht ein Gemisch aus jodwasserstoffsaurem Cinchonin: $C^{19}H^{22}N^2O, HJ + H^2O$, und jodwasserstoffsaurem Jodcinchonin: $C^{19}H^{22}N^2OJ, HJ + 2\,H^2O$; beim Extrahiren der Masse mit Alkohol geht erstere Verbindung in Lösung, wogegen letztere als ein gelbes, krystallinisches Pulver zurückbleibt (Bauer). Durch Jodmethyl und Jodäthyl wird gepulvertes Cinchonin allmählich in Cinchoninmethyljodid: $C^{19}H^{22}N^2O.CH^3J$, bezüglich Cinchoninäthyljodid: $C^{19}H^{22}N^2O.C^2H^5J$, verwandelt, Verbindungen, welche aus kochendem Wasser sich in nadelförmigen Krystallen abscheiden. Durch feuchtes Silberoxyd werden dieselben in die wenig beständigen Hydroxyde $C^{19}H^{22}N^2O.CH^3.OH$ und $C^{19}H^{22}N^2O.C^2H^5.OH$ übergeführt. Das Cinchonin charakterisirt sich durch dieses Verhalten als eine tertiäre Aminbase.

Beim Erhitzen mit Kalihydrat liefert das Cinchonin Methylamin, Pyrrol (s. S. 1336), Chinolin, Lepidin, Kryptidin (s. S. 1339 u. f.), β-Tetrahydrochinolin: $C^9H^{11}N$ (Siedep. 210 bis 215°), und mehrere Basen der Pyridinreihe, wie z. B. Pyridin, Picolin, Lutidin, Parvolin und Collidin (s. S. 1323 u. f.) — Butlerow, Wyschnegradsky, Williams, Oechsner —. Die Schmelze, welche das Cinchonin mit Kalihydrat liefert, ist grün gefärbt. Durch Einwirkung von Natriumamalgam auf Cinchonin in essigsaurer Lösung bilden sich gleichzeitig zwei Hydroverbindungen: das leicht krystallisirende Hydrodicinchonin: $C^{38}H^{46}N^4O^2$, und das nur schwierig krystallisirende, meist amorphe Hydrocinchonin: $C^{19}H^{24}N^2O$ (Zorn). Durch Säurechloride kann in dem Cinchonin 1 Atom Wasserstoff durch Säureradicale ersetzt werden.

Obschon die Wirkung des Cinchonins und seiner Salze sich der des Chinins nähert so findet es doch nur eine sehr beschränkte arzneiliche Anwendung.

Prüfung. Das Cinchonin und seine Salze pflegen für arzneiliche Zwecke gewöhnlich rein im Handel vorzukommen. Ein Gehalt an Chinin und an Chinidin kennzeichnet sich einestheils durch deren leichtere Löslichkeit in Aether, anderentheils durch die blaue Fluorescenz, welche sie der Lösung in verdünnter Schwefelsäure ertheilen würden. Ein Gehalt des Cinchonins an diesen Basen dürfte vom therapeutischen Standpunkt aus ebenso wenig wie ein Gehalt an Cinchonidin (vergl. Cinchoninsulfat) als eine Verunreinigung zu betrachten sein.

Die Salze des Cinchonins sind besonders von Hesse näher untersucht; sie werden in einer ähnlichen Weise dargestellt, wie die des Chinins. Im Allgemeinen lösen sie sich in Wasser leichter auf als die entsprechenden Chininsalze. Auch in Alkohol und meist auch in Chloroform sind sie leicht löslich. Die Lösungen der Cinchoninsalze drehen den polarisirten Lichtstrahl nach rechts. Aetzende, kohlensaure und saure kohlensaure Alkalien scheiden aus den wässerigen Lösungen die freie Base aus. Auf Zusatz von Ammoniak liefern sie einen weissen Niederschlag, der in Aether nahezu unlöslich ist. Auf Zusatz von Chlorwasser und Ammoniak geben sie keine Grünfärbung (vergl. S. 1540). Phosphomolybdänsäure, Quecksilberjodid-Jodkalium, Wismuthjodid-Jodkalium, Jod-Jodkalium, Goldchlorid, Gerbsäure und Pikrinsäure rufen noch in einer Verdünnung von 1 : 50000 Trübungen oder Fällungen hervor.

Cinchoninsulfat: $2\,C^{19}H^{22}N^2O,\ H^2SO^4 + 2\,H^2O$. Das Cinchoninsulfat, bereitet durch Neutralisation von erwärmter, verdünnter Schwefelsäure (1 : 20) mit gepulvertem Cinchonin, bildet luftbeständige, glänzende, durchsichtige, harte, monokline Prismen von schwach alkalischer Reaction. Beim Erhitzen auf 100° C. verliert es sein Krystallwasser, gleichzeitig erlangt es die Fähigkeit, im Dunkeln zu leuchten. Bei 13° C. erfordert es 65,5 Thle., bei 100° C. 14 Thle. Wasser zur Lösung. In Alkohol von 90 Proc. löst es sich bei 15° C. im Verhältniss von 1 : 7, bei Siedehitze von 1 : 2; in Chloroform (im entwässerten Zustande) bei 15° C. von 1 : 60, bei 62° C. von 1 : 22,4. In Aether ist es nahezu unlöslich. Mit Wasser bildet es leicht übersättigte Lösungen.

Prüfung. Die Reinheit des Cinchoninsulfats ergiebt sich zunächst durch das Aeussere und durch seine Löslichkeit in Chloroform (s. oben); Cinchonidinsulfat erfordert 1000 Thle. zur Lösung. Die kalt gesättigte wässerige Lösung zeige auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure keine oder doch nur eine sehr schwache Fluorescenz: Chinin-, Chinidinsulfat, — und erleide weder durch concentrirte Seignettesalzlösung: Cinchonidinsulfat —, noch durch Jodkaliumlösung: Chinidinsulfat —, eine Fällung.

Saures Cinchoninsulfat: $C^{19}H^{22}N^2O,\ H^2SO^4 + 4\,H^2O$, scheidet sich aus der bis zur Salzhaut eingedampften Lösung des neutralen Sulfats in verdünnter Schwefelsäure in kleinen, rhombischen Octaëdern ab, die sich in 0,46 Thln. Wasser bei 14° C. lösen. Beim Erhitzen auf 130° C. geht es in das Sulfat des Cinchonicins über. Das aus letzterer Verbindung durch Ammoniak abgeschiedene freie Cinchonicin: $C^{19}H^{22}N^2O$, ist eine starke, in dünnen, bei 58 bis 59° C. schmelzenden Prismen krystallisirende Base, welche leicht in Alkohol, Aether und Chloroform, wenig in Wasser löslich ist. Die gleiche Base entsteht auch beim Erhitzen von Cinchonin oder Cinchonidin mit Glycerin auf 210° C. (Hesse), sowie auch beim langen Kochen von Cinchonin mit verdünnter Essigsäure (siehe Cinchotoxin S. 1566). Mit Jod verbindet sich das saure Cinchoninsulfat zu einer dem Herapathit (s. S. 1547) ähnlichen Verbindung, welche in Alkohol und auch

in Wasser leichter löslich ist, als die entsprechenden Salze des Chinins, Chinidins und Cinchonidins.

Cinchoninhydrochlorid: $C^{19}H^{22}N^2O$, HCl + 2 H^2O, krystallisirt in farblosen, luftbeständigen Nadeln, welche bei 10° C. sich in 24 Thln. Wasser, bei 15° C. in 1,3 Thln. Alkohol von 85 Proc., sowie in 22,2 Thln. Chloroform und 273 Thln. Aether lösen. Saures Cinchoninhydrochlorid: $C^{19}H^{22}N^2O$, 2 HCl, wird durch Behandeln von Cinchonin mit Chlorwasserstoffgas erhalten. Es krystallisirt in Tafeln, die leicht in Wasser, schwer in Alkohol löslich sind. Cinchoninhydrobromid: $C^{19}H^{22}N^2O$, HBr, krystallisirt in langen, glänzenden Nadeln, die leicht in Wasser (1 : 20) und in Alkohol löslich sind. Cinchoninnitrat: $C^{19}H^{22}N^2O$, HNO^3 + $^1/_2$ H^2O, bildet grosse, monokline, bei 12° C. in 26,4 Thln. Wasser lösliche Krystalle. Cinchoninphosphat: 2 $C^{19}H^{22}N^2O$, H^3PO^4 + 12 H^2O, krystallisirt in concentrisch gruppirten, leicht löslichen Prismen. Cinchoninoxalat: 2 $C^{19}H^{22}N^2O$, $C^2H^2O^4$, bildet farblose Prismen, die sich bei 10° C. in 104 Thln. Wasser lösen. Cinchonintartrat: 2 $C^{19}H^{22}N^2O$, $C^4H^6O^6$ + 2 H^2O, bildet kleine, luftbeständige Krystalle, die bei 16° C. in 33 Thln. Wasser löslich sind. Das saure Cinchonintartrat: $C^{19}H^{22}N^2O$, $C^4H^6O^6$ + 4 H^2O, löst sich bei 16° in 101 Thln. Wasser. Cinchoninbenzoat: $C^{19}H^{22}N^2O$, $C^7H^6O^2$, scheidet sich in kleinen, sternförmig gruppirten Prismen ab, die sich bei 15° C. in 163 Thln. Wasser lösen. Cinchonintannat ist ein gelblichweisses, amorphes, in Wasser sehr wenig lösliches Pulver.

Das Homocinchonin: $C^{19}H^{22}N^2O$, welches nach Hesse in der Rinde von *Cinchona rosulenta* vorkommen soll, scheint identisch mit dem Cinchonin zu sein.

Das Dihomocinchonin: $C^{38}H^{44}N^4O^2$, welches nach Hesse ebenfalls in *Cinchona rosulenta* enthalten sein soll (?), ist eine amorphe Masse, deren Lösung den polarisirten Lichtstrahl stark nach rechts ablenkt. Mit Säuren scheint es nur amorphe Salze zu bilden.

Dicinchonin: $C^{38}H^{44}N^4O^2$ (?), welches auch nur eine amorphe Beschaffenheit hat, ist vielleicht identisch mit dem Dihomocinchonin.

Cinchonidin: $C^{19}H^{22}N^2O$.

Cinchonidinum, α-Chinidin, Cinchovatin.

Das Cinchonidin ist im Jahre 1847 von Winkler in der Maracaibochinarinde (von *Cinchona Tucujensis*) und in einer der Huamalieschinarinde ähnlichen Rinde entdeckt und als „Chinidin" bezeichnet worden. Später zeigte Leers, dass es den Hauptbestandtheil der Bogotachinarinde (von *Cinchona lancifolia*) bildet. Die gegenwärtig gebräuchliche Bezeichnung „Cinchonidin" führte Pasteur im Jahre 1853 ein. Mit der weiteren Untersuchung des Cinchonidins beschäftigten sich Hesse, Skraup u. A.

Das Cinchonidin begleitet das Chinin in den meisten Chinarinden und wird daher gewöhnlich als Nebenproduct bei der Chininfabrikation gewonnen.

Zur Reindarstellung des Cinchonidins zerlegt man das Rohcinchonidintartrat (s. S. 1565) in salzsaurer Lösung mit Ammoniak, sammelt den Niederschlag, trocknet ihn nach dem Auswaschen und behandelt ihn so lange mit Aether, bis der Rückstand mit Chlorwasser und Ammoniak keine Grünfärbung mehr giebt. Das ungelöst bleibende Cinchonidin wird hierauf an Salzsäure gebunden, das erzeugte Hydrochlorid aus Wasser und das aus letzterem Salz durch Ammoniak abermals abgeschiedene Alkaloid schliesslich aus sehr verdünntem Alkohol umkrystallisirt.

Eigenschaften. Das Cinchonidin bildet grosse, glänzende Prismen oder farblose Blättchen, die bei 202,5° C. schmelzen und gegen 190° C. wieder krystallinisch erstarren. Es löst sich nach Hesse bei 13° C. in 1680 Thln. Wasser, 16,3 Thln. Alkohol von 97 Proc. und 188 Thln. Aether von 0,720 specif. Gewicht; nach Skraup bei 11,5° C. in 5263 Thln. Wasser, 1053 Thln. absoluten Aethers, 300 Thln. Alkohol von 50 Proc. und in 21 Thln. Alkohol von 90 Proc. In Chloroform ist es leicht löslich. Die Lösungen zeigen alkalische Reaction, besitzen bitteren Geschmack und lenken den polarisirten Lichtstrahl nach links ab. Die mit verdünnter Schwefelsäure angesäuerten Lösungen fluoresciren nicht; mit Chlorwasser und Ammoniak versetzt, erleiden sie keine Grünfärbung. Wird das Cinchonidin mit Glycerin auf 180° C. erhitzt, so geht es, ebenso wie das Cinchonin, in Cinchonicin (s. S. 1569) über. In dem Verhalten gegen Agentien zeigt das Cinchonidin grosse Aehnlichkeit mit dem Chinin und dem Cinchonin. Wird es vorsichtig mit Kaliumpermanganat oxydirt, so wird es in Cinchotenidin: $C^{18}H^{20}N^2O^3 + 3H^2O$, und in Ameisensäure gespalten:

$$C^{19}H^{22}N^2O + 4O = C^{18}H^{20}N^2O^3 + CH^2O^2.$$

Beim Kochen mit überschüssigem Kaliumpermanganat wird ebenso wie aus dem Chinin, Chinidin und Cinchonin α-, β-, γ-Pyridintricarbonsäure gebildet (Skraup). Bei der Oxydation mit Chromsäure liefert das Cinchonidin Cinchoninsäure (s. S. 1345) und die sonstigen, aus Cinchonin unter den gleichen Bedingungen entstehenden Producte (s. S. 1566). Auch Salpetersäure wirkt auf Cinchonidin in gleicher Weise ein, wie auf Cinchonin.

Das Cinchotenidin: $C^{18}H^{20}N^2O^3 + 3H^2O$, bildet farblose, bei 256° C. schmelzende Prismen, deren Lösungen den polarisirten Lichtstrahl nach links ablenken; auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure oder Salpetersäure zeigen dieselben keine Fluorescenz.

Durch Lösen von Cinchonidindisulfat in der zehnfachen Menge concentrirter Schwefelsäure wird Isocinchonidin: $C^{19}H^{22}N^2O$, gebildet (Hesse). Blättchen, die bei 235° C. schmelzen und in Aether schwer löslich sind. Gegen starke Salzsäure und gegen Phosphorpentachlorid verhält sich das Cinchonidin entsprechend dem Cinchonin. Das aus Cinchonidin dargestellte Cinchen: $C^{19}H^{20}N^2$, ist identisch mit dem aus Cinchonin gewonnenen.

Das Cinchonidin und seine Salze finden wegen ihrer fiebervertreibenden Wirkung nicht unbedeutende arzneiliche Anwendung.

Das Cinchonidin bildet mit Säuren neutrale, saure und übersaure Salze, die in vieler Beziehung denen des Chinins gleichen. In schwefelsaurer Lösung zeigen sie jedoch keine Fluorescenz, ebensowenig geben sie auf Zusatz von Chlorwasser und Ammoniak eine Grünfärbung. Ihre Lösungen drehen den polarisirten Lichtstrahl nach links.

Cinchonidinsulfat: $2C^{19}H^{22}N^2O, H^2SO^4$, scheidet sich aus verdünnter wässeriger Lösung mit 6 Mol. H^2O in lockeren, feinen, leicht verwitternden Nadeln, aus concentrirter wässeriger Lösung mit 3 Mol. H^2O in harten, glänzenden Prismen, aus Alkohol mit 2 Mol. H^2O in farblosen Prismen ab. Zuweilen wird es auch in wasserfreien Krystallen, oder auch als gallertartige Masse erhalten. Die Krystallwasser enthaltenden Sulfate verlieren dasselbe zum Theil schon bei der Aufbewahrung, vollständig bei 100° C. Das wasserfreie Cinchonidinsulfat löst sich bei 12° C. in 97,5 Thln. Wasser; an Chloroform erfordert das wasserhaltige Salz bei 15° C. 1000 Thle. zur Lösung. In einer zur Lösung ungenügenden Menge von Chloroform quillt es gallertartig auf.

Prüfung. 1 g des zu prüfenden Sulfats löse sich klar auf in 7 ccm eines Gemisches aus 2 Vol. Chloroform und 1 Vol. Alkohol von 97 Proc.

Zur Prüfung auf Cinchonin- und Chinidinsulfat digerire man 0,5 g des Sulfats mit 20 ccm Wasser bei etwa 60° C., füge zu der Lösung 1,5 g Seignettesalz, filtrire den entstandenen Niederschlag von Cinchonidintartrat nach Verlauf einer Stunde ab und versetze das Filtrat mit einem Tropfen Ammoniak. Bei reinem Cinchonidinsulfat entsteht hierdurch keine Trübung, letzteres ist jedoch der Fall bei Anwesenheit von Cinchonin- und Chinidinsulfat. Um über die Natur der betreffenden Beimengung weiteren Aufschluss zu erhalten, füge man bei einem zweiten Versuch zu dem erwärmten, zuvor auf 20 ccm gebrachten Filtrat des Cinchonidintartrats 0,5 g Jodkalium zu. Entsteht hierdurch ein Niederschlag, so ist damit die Gegenwart von Chinidin erwiesen. Filtrirt man hierauf nach einer Stunde den entstandenen Niederschlag ab und vermischt das Filtrat mit einem Tropfen Ammoniak, so bleibt bei Abwesenheit von Cinchonin die Mischung klar, während anderenfalls eine Trübung oder Fällung hervorgerufen wird (O. Hesse).

Uebersicht

des Verhaltens der vier wichtigsten Chinaalkaloide, des Chinins, Chinidins, Cinchonins und Cinchonidins (nach Kerner).

Drehen den polarisirten Lichtstrahl nach links; bilden in Wasser sehr schwer lösliche Tartrate.

Ihre Lösungen in Sauerstoffsäuren fluesciren blau. Die Lösungen ihrer Salze geben mit Chlorwasser und Ammoniak eine Grünfärbung. Die freien Basen bilden krystallinische, leicht verwitternde Hydrate.

Chinin: $C^{20}H^{24}N^2O^2$. In Aether leicht löslich. Seine meisten Salze sind weit schwerer löslich, als die entsprechenden der übrigen Chinabasen. Bildet einen in Alkohol schwer löslichen charakteristischen Herapathit.	Cinchonidin: $C^{19}H^{22}N^2O$. In Aether sehr schwer löslich. Bildet als Hydrochlorid derbe, grosse, wasserhelle Krystalle. Sein Sulfat scheidet sich in verschiedenen Formen mit verschiedenem Wassergehalt ab, s. S. 1571.
Chinidin: $C^{20}H^{24}N^2O^2$. In Aether schwer löslich. Bildet ein in Wasser und in Alkohol sehr schwer lösliches Hydrojodid.	Cinchonin: $C^{19}H^{22}N^2O$. In Aether am schwersten löslich. Wird aus mässig verdünnten Lösungen durch Jodkalium nicht gefällt. Das Hydrojodid ist in Alkohol leicht löslich.

Ihre sauren Lösungen fluesciren nicht und geben mit Chlorwasser und Ammoniak keine Grünfärbung. Die freien Basen krystallisiren wasserfrei.

Drehen die Polarisationsebene nach rechts. Ihre Tartrate sind in Wasser relativ leicht löslich.

Saures Cinchonidinsulfat: $C^{19}H^{22}N^2O$, $H^2SO^4 + 5\,H^2O$, bildet lange, farblose, leicht verwitternde, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Prismen, welche beim Zerreiben im Dunkeln blauviolettes Licht ausstrahlen. Mit Jod geht es mehrere, dem Herapathit (s. S. 1547) ähnliche Verbindungen ein. Cinchonidinhydrochlorid: $C^{19}H^{22}N^2O$, $HCl + H^2O$, krystallisirt in glasglänzenden, monoklinen Doppelpyramiden, die sich im entwässerten Zustand bei 20° C. in 20 Thln. Wasser, leicht in kochendem Wasser, in Alkohol und in Chloroform lösen. Aus concentrirter Lösung scheidet es sich mit 2 Mol. H^2O in langen, asbestartigen Nadeln aus, die jedoch bald unter Abgabe von 1 Mol. H^2O in erstere Verbindung übergehen. Das saure Cin-

chonidinhydrochlorid: $C^{19}H^{22}N^2O + 2HCl + H^2O$, scheidet sich beim freiwilligen Verdunsten der Lösung des neutralen Salzes in Salzsäure in grossen, leicht löslichen, monoklinen Krystallen aus. Cinchonidinoxalat: $2C^{19}H^{22}N^2O$, $C^2H^2O^4 + 6H^2O$, bildet asbestartige Nadeln, die sich bei 10° C. in 252 Thln. Wasser lösen. Cinchonidintartrat: $2C^{19}H^{22}N^2O$, $C^4H^6O^6 + 2H^2O$, wird durch Fällung von Cinchonidinsalzlösungen mit Seignettesalz als ein weisser, krystallinischer, in Wasser schwer (bei 10° C. 1 : 1265), in Seignettesalzlösung nahezu unlöslicher Niederschlag erhalten. Cinchonidinbenzoat: $C^{19}H^{22}N^2O$, $C^7H^6O^2$, bildet kurze, weisse Prismen, die bei 10° C. sich in 340 Thln. Wasser lösen. Cinchonidinsalicylat: $C^{19}H^{22}N^2O$, $C^7H^6O^3$, durch Neutralisation von Cinchonidin mit Salicylsäure erhalten, krystallisirt in farblosen, in kaltem Wasser schwer löslichen Nadeln. Cinchonidintannat ist ein blassgelbes, amorphes, dem Chinintannat ähnliches Pulver.

Das Homocinchonidin: $C^{19}H^{22}N^2O$, welches nach Hesse in der Rinde von *Cinchona rosulenta* und in einigen javanischen Chinarinden vorkommen soll, scheint dem Cinchonidin sehr nahe zu stehen. Es schmilzt bei 207,6° C. Es soll aus Cinchonidin durch sechs- bis achtstündiges Erhitzen mit Schwefelsäure von 25 Proc. auf 140° C. gebildet werden. Beim Aufbewahren einer derartigen Lösung soll jedoch allmählich eine Rückverwandlung in Cinchonidin stattfinden.

Chinamin: $C^{19}H^{24}N^2O^2$, findet sich nach Hesse in vielen südamerikanischen und javanischen Chinarinden, z. B. in *Cinchona nitida*, *C. erythrantha*, *C. erythroderma*, *C. rosulenta*, *C. Calisaya*, *C. succirubra* etc. Es bildet lange, wollige, wasserfreie Krystallnadeln, welche bei 172° C. schmelzen. Es löst sich bei 16° C. in 1516 Thln. Wasser, bei 20° C. in 32 Thln. Aether und in 105 Thln. Alkohol von 80 Proc. In starkem Alkohol, in Benzol und in Petroleumäther ist es in der Siedehitze leicht löslich. Mit Chlorwasser und Ammoniak liefert es keine Grünfärbung, auch fluoresciren seine sauren Lösungen nicht. Die alkoholische Lösung des Chinamins dreht den polarisirten Lichtstrahl nach rechts. Seine Salze sind nur zum Theil krystallisirbar. Durch längeres Kochen mit verdünnter Schwefelsäure geht es in das in Warzen krystallisirende, bei 98° C. schmelzende Chinamidin: $C^{19}H^{24}N^2O^2$, durch Kochen mit concentrirter Salzsäure in Apochinamin: $C^{19}H^{22}N^2O$, über, welches in Blättchen oder Prismen krystallisirt, die bei 114° C. schmelzen. Wird das Sulfat des Chinamins auf 100° C. erhitzt, so geht es in das Sulfat des mit dem Chinamin isomeren, jedoch amorphen Chinamicins über. Mit Goldchlorid liefert das salzsaure Chinamin einen gelben, bald purpurroth werdenden Niederschlag.

Conchinamin: $C^{19}H^{24}N^2O^2$, begleitet das Chinamin in der Rinde von *Cinchona succirubra* und *C. rosulenta*. Es krystallisirt in langen, glänzenden, bei 123° C. schmelzenden Prismen, welche dem Chinamin sehr ähnlich sind. Die Salze des Conchinamins sind nur zum Theil krystallisirbar. Das Conchinamin ist leicht löslich in Alkohol, Aether und Chloroform. Seine Lösungen drehen den polarisirten Lichtstrahl stark nach rechts (Hesse, Oudemans).

Paricin: $C^{16}H^{18}N^2O$, begleitet das Chinamin in der Rinde von *Cinchona succirubra*. Es bildet ein blassgelbes, amorphes, bei 136° C. schmelzendes Pulver, welches sich anfänglich leicht in Aether löst, bei längerer Aufbewahrung jedoch allmählich seine Löslichkeit darin mehr und mehr einbüsst (Hesse).

Paytin: $C^{21}H^{20}N^2O + H^2O$, ist in der weissen Chinarinde von Payta enthalten. Es krystallisirt in farblosen, bei 157° C. schmelzenden, in Wasser

wenig, in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol und Petroleumäther leicht löslichen rhombischen Prismen, deren Lösung den polarisirten Lichtstrahl nach links ablenkt. Das Paytin wird in obiger Rinde von einer amorphen, in Aether leicht löslichen Base, dem Paytamin, begleitet (Hesse).

Cusconin: $C^{23}H^{26}N^2O^4 + 2H^2O$, kommt in der als Cuscochinarinde bezeichneten Chinarinde (*Cinchona pubescens*) vor. Es bildet mattglänzende, weisse, wasserfrei bei 110° C. schmelzende Blättchen, die bei 18° C. sich in 35 Thln. Aether von 0,72 specif. Gewicht, leichter noch in Alkohol und in Aceton, sehr leicht in Chloroform lösen. Diese Lösungen lenken den polarisirten Lichtstrahl nach links ab. Das Cusconin zeichnet sich vor allen Chinaalkaloiden dadurch aus, dass es mit Schwefelsäure eine amorphe, gallertartige Abscheidung von Sulfat liefert, welche keine Spur von Krystallisation zeigt. Ueber das Verhalten gegen Schwefelsäure etc. siehe Aricin (Hesse).

Concusconin: $C^{23}H^{26}N^2O^4 + H^2O$, findet sich neben Cusconin in der Cuscochinarinde. Es bildet farblose, wasserhaltig bei 144° C., wasserfrei bei 204° C. schmelzende, monokline Krystalle, die sich schwerer in Alkohol lösen als Cusconin. Die Lösungen desselben drehen den polarisirten Lichtstrahl nach rechts. In essigsaurer und in salzsaurer Lösung ruft concentrirte Salpetersäure eine dunkelgrüne Färbung hervor. Concentrirte Schwefelsäure löst das Concusconin mit blaugrüner, beim Erwärmen olivengrün werdender Farbe (Hesse).

Aricin: $C^{23}H^{26}N^2O^4$, isomer mit dem Cusconin, Concusconin und Cusconidin und Begleiter derselben in der Cuscochinarinde, krystallisirt in weissen, glänzenden, bei 188° C. schmelzenden Prismen, die unlöslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol (1 : 100), leichter löslich in Aether (3 : 100) und Chloroform sind. Diese Lösungen lenken den polarisirten Lichtstrahl nach links ab. Die Salze des Aricins, besonders das Acetat und Bioxalat, zeichnen sich durch Schwerlöslichkeit aus. Concentrirte Schwefelsäure löst es ebenso wie das Cusconin mit grünlichgelber, concentrirte Salpetersäure mit dunkelgrüner Farbe auf. Trägt man in eine schwach erwärmte Lösung von Ammoniummolybdat in concentrirter Schwefelsäure etwas Aricin oder Cusconin ein, so tritt sogleich eine intensiv blaue Färbung ein. Bei stärkerem Erhitzen färbt sich diese Lösung olivengrün, beim Erkalten jedoch wieder dunkelblau.

Cusconidin: $C^{23}H^{26}N^2O^4$, ist eine Base, welche das Cusconin und das Aricin in der Cuscochinarinde begleitet. Es bildet eine blassgelbe, amorphe, mehr oder minder harzartige Masse. Auch das mit dem Cusconidin isomere Concusconidin bildet ein gelblichweisses, amorphes, bei 124° C. schmelzendes Pulver (Hesse).

Cuscamin und Cuscamidin sind in der Rinde von *Cinchona Pelletierana*, welche im Aeusseren der Cuscochina gleicht, enthalten. Das Cuscamin krystallisirt in farblosen, platten, bei 218° C. schmelzenden Prismen, welche sich leicht in Aether, Chloroform und heissem Alkohol lösen. Concentrirte Schwefelsäure und concentrirte Salpetersäure lösen es mit gelber, molybdänsäurehaltige Schwefelsäure mit blaugrüner Farbe auf. Es ist eine sehr schwache Base. Das Cuscamidin ist dem Cusconidin sehr ähnlich, von dem es sich nur dadurch unterscheidet, dass es durch Salpetersäure schon in sehr verdünnter Lösung gefällt wird, wogegen dies beim Cusconidin erst in concentrirter Lösung der Fall ist (Hesse).

Javanin ist ein Alkaloid der Rinde von *Cinchona Calisaya var. javanica* genannt worden, welches sich aus Wasser allmählich in rhombischen Blättchen abscheidet. Von verdünnter Schwefelsäure wird es mit intensiv

gelber Farbe gelöst. In junger Calisayarinde von Bolivia scheint neben festen Alkaloiden auch eine flüssige, in dem Geruch an Chinolin erinnernde Base vorhanden zu sein (Hesse).

Cinchamidin: $C^{19}H^{24}N^2O$ (Hydrocinchonidin), findet sich in den Mutterlaugen von der Cinchonidindarstellung (Hesse). Es bildet, aus verdünntem Alkohol krystallisirt, farblose Blättchen und glatte Nadeln, aus starkem Alkohol krystallisirt, kurze, dicke Prismen, die bei 230° C. schmelzen. Es löst sich leicht in Chloroform, ziemlich leicht in kaltem Alkohol, sehr schwer in Aether. Es besitzt alkalische Reaction und dreht in alkoholischer Lösung den polarisirten Lichtstrahl nach links. Das Cinchamidin zeichnet sich durch grosse Beständigkeit gegen Kaliumpermanganatlösung aus, es bleibt daher unverändert zurück, wenn verdünnte Chamäleonlösung bei niedriger Temperatur auf Rohcinchonidin einwirkt. Die Salze des Cinchamidins sind krystallisirbar; sie zeichnen sich durch intensiv bitteren Geschmack aus. Ihre Lösungen fluoresciren nicht und geben keine Thalleiochinreaction (s. S. 1540).

Hydrochinin: $C^{20}H^{26}N^2O^2 + 2\,H^2O$, ist in den Mutterlaugen der Chininfabrikation enthalten (Hesse). Dasselbe wird durch Ammoniak aus seinen Salzlösungen in weissen, amorphen, bald krystallinisch werdenden Flocken gefällt, die bei 168° C. schmelzen. Es löst sich leicht in Alkohol und Aether. Seine Lösung in verdünnter Schwefelsäure ist linksdrehend; sie zeigt blaue Fluorescenz und liefert mit Chlorwasser und Ammoniak eine Grünfärbung. Es widersteht der Einwirkung von Kaliumpermanganat in saurer Lösung auf längere Zeit. Durch Erhitzen mit Salzsäure auf 150° C. wird das Hydrochinin in Chlormethyl und Hydrocupreïn: $C^{19}H^{24}N^2O^2$ (Schmelzp. 168 bis 170° C.), gespalten. Mit Säuren verbindet sich das Hydrochinin zu gut krystallisirenden Salzen, die im Allgemeinen leichter löslich sind, als die entsprechenden Chininsalze. Das Hydrochininsulfat: $2\,C^{20}H^{26}N^2O^2$, H^2SO^4, krystallisirt mit 6 und 8 Mol. H^2O in kurzen Prismen, die wasserfrei sich in 348 Thln. kalten Wassers lösen. Auf 140° C. erhitzt, geht es in das Sulfat des amorphen Hydrochinicins: $C^{20}H^{26}N^2O^2$, über. Hydrochininhydrochlorid: $C^{20}H^{26}N^2O^2$, $HCl + 2\,H^2O$, bildet leicht lösliche Nadeln.

Hydrochinidin: $C^{20}H^{26}N^2O^2 + 2^1/_2\,H^2O$ (Hydroconchinin), welches in den Mutterlaugen von der Chinidindarstellung enthalten ist, bildet leicht verwitternde, bei 168° C. schmelzende Prismen, welche sich leicht in heissem Alkohol und in Chloroform, weniger leicht in Aether lösen. Die Auflösung der Base in verdünnter Schwefelsäure zeigt blaue Fluorescenz und liefert mit Chlorwasser und Ammoniak eine Grünfärbung. Von dem Chinidin unterscheidet es sich besonders durch seine Beständigkeit gegen Kaliumpermanganat (Boehringer, Forst, Hesse).

Ueber das Hydrocinchonin: $C^{19}H^{24}N^2O$ (Cinchotin), welches in den Cinchoninmutterlaugen und in der Rinde der *China cuprea* vorkommt, siehe S. 1566.

Cupreïn: $C^{19}H^{22}N^2O^2 + 2\,H^2O$ oder $C^{19}H^{20}(OH)^2N^2$, kommt neben Chinin in der *China cuprea* (*Remigia pedunculata*) vor. Es krystallisirt aus Aether in concentrisch gruppirten Prismen, die wasserfrei bei 198° C. schmelzen. Es löst sich sehr schwer in Aether und in Chloroform, leichter in Alkohol. Letztere Lösung besitzt stark alkalische Reaction und dreht den polarisirten Lichtstrahl nach links. Auf Zusatz von Eisenchlorid färbt sich die alkoholische Lösung rothbraun, auf Zusatz von Chlorwasser und Ammoniak grün. Die Salze des Cupreïns lösen sich in heissem Wasser mit gelber Farbe (Paul, Cownley, Hesse, Oudemans).

Wird das Cupreïn in methylalkoholischer Lösung mit Natrium in berechneter Menge zusammengebracht und diese Lösung alsdann mit Jodmethyl erhitzt, so geht es in das mit dem Chinin identische Methylcupreïn: $C^{19}H^{20}(OH)(O.CH^3)N^2$, über. Jodäthyl, Jodpropyl etc. wirken in ähnlicher Weise, und können hierdurch Homologe des Chinins: Chinäthyiin: $C^{19}H^{20}(OH)(O.C^2H^5)N^2$, Chinpropylin: $C^{19}H^{20}(OH)(O.C^3H^7)N^2$, etc. dargestellt werden (Grimaux, Arnaud).

Das sogenannte Homochinin: $C^{20}H^{24}N^2O^2 + C^{19}H^{22}N^2O^2 + 4H^2O$, welches nicht als ein eigentliches Chinaalkaloid, sondern nur als eine Verbindung von Chinin und Cupreïn zu betrachten ist, ist in der *China cuprea* (*Remigia pedunculata*) enthalten, bezüglich wird daraus gewonnen. Es krystallisirt aus wasserhaltigem Aether theils in glatten Prismen, theils in Blättchen. Es schmilzt bei 177° C. In Alkohol und in Chloroform ist es leicht löslich, schwer löslich in Aether. Es löst sich in verdünnter Schwefelsäure mit blauer Fluorescenz und färbt sich mit Chlorwasser und Ammoniak grün. Linksdrehend. Mit Säuren bildet das Homochinin neutrale und saure Salze, die etwas löslicher sind als die entsprechenden Chininsalze.

O. Hesse bezeichnet als Homochinin das direct wasserfrei krystallisirte (s. S. 1537), bei 174,7° C. schmelzende Chinin (Chininanhydrid).

Cinchonamin: $C^{19}H^{24}N^2O$, ist ein giftig wirkendes, in der Rinde von *Remigia Purdieana* enthaltenes Alkaloid (Arnaud, Hesse). Es bildet farblose, glänzende, bei 185° C. schmelzende Prismen, welche sich bei 27° in 100 Thln. Aether und in 31,6 Thln. Alkohol von 90 Proc. lösen. Diese Lösungen sind rechtsdrehend. Die Salze des Cinchonamins sind krystallisirbar. Concentrirte Schwefelsäure löst das Cinchonamin allmählich mit röthlichgelber, concentrirte Salpetersäure mit intensiv gelber Farbe auf. Das Nitrat des Cinchonamins ist sehr schwer löslich in Wasser. Froehde'sches Reagens wird durch Cinchonamin zunächst tiefblau, jedoch alsbald smaragdgrün gefärbt.

Chairamin: $C^{22}H^{26}N^2O^4 + H^2O$, ist ebenfalls in der Rinde von *Remigia Purdieana* neben Conchairamin, Chairamidin und Conchairamidin enthalten (Hesse). Das Chairamin krystallisirt aus verdünntem Alkohol in zarten, weissen Nadeln, die wasserhaltig bei 140° C., wasserfrei bei 233° C. schmelzen. Es löst sich leicht in Aether und in Chloroform, schwer in Alkohol zu rechtsdrehenden Flüssigkeiten. Reine und molybdänsäurehaltige Schwefelsäure löst das Chairamin zunächst farblos, allmählich wird die Lösung jedoch intensiv grün.

Conchairamin: $C^{22}C^{26}N^2O^4$, krystallisirt aus Alkohol in glänzenden Prismen: $C^{22}H^{26}N^2O^4 + C^2H^5.OH + H^2O$. Von Wasser und Alkohol befreit (bei 110°), schmilzt die Base gegen 120° C. Sie löst sich leicht in heissem Alkohol, Aether und Chloroform zu rechtsdrehenden Flüssigkeiten. In reiner und in molybdänsäurehaltiger Schwefelsäure löst sich das Conchairamin mit bräunlicher, bald dunkelgrün werdender Farbe.

Chairamidin: $C^{22}H^{26}N^2O^4 + H^2O$, ist ein amorphes, weisses Pulver, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol. Es schmilzt bei 124 bis 128° C. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit gelblicher, allmählich dunkelgrün werdender Farbe. Sehr schwach rechtsdrehend.

Conchairamidin: $C^{22}H^{26}N^2O^4 + H^2O$, bildet zarte, weisse, bei 114 bis 115° C. schmelzende Nadeln, die sehr leicht in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol und Aceton löslich sind. Linksdrehend. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit dunkelgrüner Farbe.

Cincholin: $C^{10}H^{21}N$, ist von Hesse eine aus den Mutterlaugen von der Chininsulfatdarstellung gewonnene Base genannt worden, welche jedoch in den Chinarinden nicht präexistirt, sondern erst durch die als Extractionsmittel angewendeten Paraffinöle in jene Mutterlaugen gelangt.

Chinioidin.

Chinioidinum, Chinioidin.

Geschichtliches. Mit dem Namen „Chinioidin" bezeichnete Sertürner ein amorphes Alkaloid, welches von ihm im Jahre 1828 auf einem sehr umständlichen Wege aus der Rinde von *Cinchona Calisaya* dargestellt wurde. Gegenwärtig belegt man mit diesem Namen eine braune, harzartige, aus den letzten Mutterlaugen der Chininfabrikation abgeschiedene Masse, welche im Wesentlichen aus einem Gemenge amorpher Chinabasen besteht.

Darstellung. Nachdem bei der Darstellung des Chininsulfats aus den Mutterlaugen die Sulfate des Cinchonins, Cinchonidins und Chinidins möglichst abgeschieden sind, scheidet man die in der braunen Flüssigkeit noch enthaltenen Basen, nach dem Verdünnen mit Wasser, durch Natronlauge ab, sammelt den harzartigen Niederschlag und befreit ihn durch wiederholtes Auskneten mit heissem Wasser von Farbstoffen und anderen in Wasser löslichen Substanzen. Durch Auflösen der auf diese Weise gewonnenen Masse in verdünnter Salzsäure, Filtriren der erzielten Lösung und abermaliges Ausfällen der Basen mit Natronlauge kann das Rohchinioidin weiter gereinigt werden. Schliesslich wird dasselbe bei gelinder Wärme geschmolzen und in Tafeln oder in Stangen geformt.

Eine weitere Reinigung des Chinioidins kann nach de Vrij in folgender Weise bewirkt werden: 324 Thle. käuflichen Chinioidins werden in 1670 Thln. verdünnter Schwefelsäure gelöst (50 Thle. Schwefelsäure, 1620 Thle. Wasser), die Lösung nach dem Erhitzen mit Natronhydrat schwach alkalisch gemacht und dann mit einer concentrirten Lösung von Natriumthiosulfat versetzt (auf 3 Thle. Chinioidin 1 bis 6 Thle. Natriumthiosulfat). Sobald der ausgeschiedene dunkelbraune Syrup sich an Menge nicht weiter vermehrt, giesst man die darüber stehende klare Flüssigkeit ab, wäscht mit etwas heissem Wasser nach und versetzt alsdann diese wässerigen Flüssigkeiten, nach dem Erhitzen, mit überschüssiger Natronlauge. Das gereinigte Chinioidin wird hierdurch als eine gelbliche, klebrige Masse ausgeschieden, die nach sorgfältigem Auswaschen mit heissem Wasser schliesslich im Wasserbade zu trocknen ist.

Eigenschaften. Das Chinioidin bildet braune oder schwarzbraune, spröde, harzartige Massen mit glänzendem, muscheligem Bruch. Beim Zerreiben wird es elektrisch und liefert ein hellbraunes, sich leicht zusammenballendes Pulver. Erwärmt, erweicht es meist schon unterhalb 100° C. In Alkohol, Chloroform und in verdünnten Säuren ist es leicht und vollständig löslich; in kaltem Wasser ist es unlöslich. Die alkoholische Lösung zeigt alkalische Reaction. Die Lösung des Chinioidins in verdünnten Säuren wird durch Zusatz leicht löslicher Salze, wie z. B. von Chlornatrium und Natriumnitrat, gefällt; es scheidet sich hierbei harzartiges, amorphes Chinioidinsalz ab, während die Salze der etwa vorhandenen krystallisirbaren Alkaloide grösstentheils gelöst bleiben. Fügt man zur salzsauren oder zur alkoholischen Lösung des Chinioidins Chlorwasser und dann Ammoniak, so tritt eine intensive Grünfärbung ein. Wird es mit Wasser gekocht, so schmilzt es zu einer braunen, dicken Flüssigkeit; gleichzeitig gehen geringe Mengen davon in

Lösung. Beim Erkalten, ebenso auf Zusatz von Natronlauge, trübt sich die wässerige Flüssigkeit in Folge der Wiederabscheidung der in Lösung gegangenen Basen. Mit Jod und Schwefelsäure geht das Chinioidin eine dem Herapathit (s. S. 1547) ähnliche, jedoch in kaltem Alkohol leicht lösliche (1 : 6) Verbindung ein. Da die alkoholische Lösung des Chinioidinherapathits mit sehr geringen Mengen sauren Chininsulfats einen Niederschlag von Chininherapathit giebt, so benutzte man dieselbe früher bisweilen als Reagens auf Chinin.

Zur Darstellung einer derartigen Chinioidinherapathitlösung werden 2 Thle. Chinioidinsulfat (s. unten) in 8 Thln. fünfprocentiger Schwefelsäure gelöst und zu der klaren Flüssigkeit eine aus 1 Thl. Jod und 2 Thln. Jodkalium in 100 Thln. Wasser bestehende Lösung langsam und unter beständigem Umrühren zugesetzt. Der flockige Niederschlag ballt bei schwach erhöhter Temperatur zu einer harzartigen Masse zusammen. Letztere wird mit warmem Wasser ausgewaschen, getrocknet und alsdann 1 Thl. davon unter Erwärmen in 6 Thln. Alkohol von 90 bis 91 Proc. gelöst. Nach dem Erkalten wird die erzielte Lösung filtrirt, eingedampft, der Rückstand in 5 Thln. kalten Alkohols von 90 bis 91 Proc. gelöst, die Flüssigkeit abermals filtrirt und alsdann als Reagens verwendet.

Das gegenwärtig im Handel befindliche Chinioidin besteht fast nur aus den amorphen Basen, welche in den Chinarinden enthalten sind; die krystallisirbaren Alkaloide werden durch die heutigen, vervollkommneten Fabrikationsmethoden bis auf geringe Reste vor der Abscheidung des Chinioidins isolirt. Nach Hesse besteht die Hauptmenge des Chinioidins aus einem Gemenge von amorphem Diconchinin und Dicinchonin (s. S. 1564 und 1570); gleichzeitig sind in demselben wechselnde Mengen von Chinicin und Cinchonicin, den amorphen Umsetzungsproducten des Chinins, Chinidins, Cinchonins und Cinchonidins, welche im Laufe der Fabrikation gebildet werden, enthalten.

Das Chinioidin findet als ein billiges Fiebermittel arzneiliche Anwendung.

Prüfung. Die gute Beschaffenheit des Chinioidins ergiebt sich zunächst durch die äussere Beschaffenheit und durch die vollständige Löslichkeit in Alkohol von 70 Proc. und in Chloroform. Mit kochendem Wasser angerieben, liefere es ein farbloses Filtrat, welches durch Natronlauge getrübt, jedoch nicht gefärbt wird. Beim Verbrennen hinterlasse es nicht mehr als 0,5 bis 0,7 Proc. einer kupfer- und bleifreien Asche. In einem Gemisch von 1 Thl. Essigsäure und 9 Thln. Wasser löse sich 1 Thl. Chinioidin bei gewöhnlicher Temperatur bis auf einen sehr geringen Rückstand auf.

Chinioidinsulfat, bereitet durch Neutralisation von erwärmter, verdünnter Schwefelsäure mit gepulvertem Chinioidin und Eindampfen der erzielten Lösung zur Trockne, bildet nach dem Zerreiben ein gelbbraunes, in Wasser leicht lösliches, schwach sauer reagirendes Pulver. Häufig wird dieses Präparat durch directes Eindampfen der bei der Chininsulfatfabrikation resultirenden, von krystallisirbaren Sulfaten möglichst befreiten Mutterlauge gewonnen.

Von anderen Salzen des Chinioidins sind noch das salzsaure, das citronensaure und das gerbsaure zeitweilig arzneilich angewendet worden. Das salzsaure Chinioidin entspricht in seiner Herstellung und in seinen Eigenschaften dem schwefelsauren Salz. Das citronensaure Chinioidin wird bereitet durch Neutralisation erwärmter Citronensäurelösung (1 : 10) mit gepulvertem Chinioidin und Eindampfen der filtrirten Lösung zur Trockne. Dasselbe bildet ein bräunliches, in Wasser ziemlich leicht lösliches Pulver. Das gerbsaure Chinioidin wird entsprechend dem

Chinintannat dargestellt. Es bildet eine gelbbraune, amorphe, in Wasser nahezu unlösliche Masse.

Unter der Bezeichnung „Quinetum" kommt ein dem Chinioidin ähnliches Gemisch von Chinabasen im Handel vor.

Angosturaalkaloide.

Cusparin, Galipin, Cusparidin, Galipidin.

Die Rinde der in Columbien einheimischen Rutacee *Galipea officinalis* oder *Cusparia trifoliata*, die Angosturarinde, enthält 1,8 Proc. Alkaloide im freien Zustande und etwa 0,6 Proc. Alkaloide im gebundenen Zustande. Von diesen Alkaloiden sind das Cusparin und Galipin zuerst von Körner und Böhringer isolirt und später von Beckurts, welcher das Cusparidin und Galipidin noch entdeckte, eingehender untersucht worden. Zur Darstellung dieser Basen erschöpft man die Rinde durch Percolation mit Aether, destillirt die Hauptmenge des Aethers von diesen Auszügen ab und schüttelt den Rückstand wiederholt mit schwefelsäurehaltigem Wasser aus. Die durch Erwärmen geklärten sauren Auszüge werden hierauf filtrirt und zur Krystallisation eingedampft. Lassen sich durch erneutes Eindampfen keine Krystallisationen mehr erzielen, so versetzt man die Mutterlaugen mit starker Salzsäure im Ueberschuss, wodurch Galipidinhydrochlorid krystallinisch ausgeschieden wird. Die auf diese Weise isolirten Salze werden alsdann, zur Isolirung der freien Basen, mit Natronlauge zerlegt und mit Aether ausgeschüttelt. Der nach dem Abdestilliren des Aethers verbleibende Rückstand wird schliesslich einer oft wiederholten Umkrystallisation aus einem Gemisch von Petroleumäther und Ligroin unterworfen, wodurch es allmählich gelingt, die Alkaloidgemische in vier Basen: Cusparin (Schmelzp. 89° C.), Cusparidin (Schmelzp. 78° C.), Galipin (Schmelzp. 115° C.) und Galipidin (Schmelzp. 111° C.) zu zerlegen. Von diesen Alkaloiden sind Cusparin und Galipin in reichlicher, Cusparidin und Gallipidin in geringer Menge in der Angosturarinde enthalten (Beckurts, Nehring).

Cusparin: $C^{20}H^{19}NO^3$, bildet feine, farblose Nadeln oder compacte Warzen, die sich sehr leicht in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol lösen. Mit Säuren liefert es farblose, in Wasser schwer lösliche Salze. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit schmutzig rother, alsdann in Kirschroth übergehender Farbe. Froehde'sches Reagens ruft zunächst eine braune Farbe hervor, die bald in Violett, Blaugrün und schliesslich in Blau übergeht. Jodmethyl führt das Cusparin in Cusparinmethyljodid: $C^{20}H^{19}NO^3 . CH^3J$, über, welches in gelben, bei 186° C. schmelzenden Nadeln krystallisirt. Kalilauge verwandelt letztere Verbindung in Methyl-Cusparin: $C^{20}H^{18}(CH^3)NO^3$; farblose, bei 190° C. schmelzende Nadeln, die von Neuem ein Molecül Jodmethyl addiren.

Galipin: $C^{20}H^{21}NO^3$, krystallisirt in farblosen, glänzenden Nadeln, die leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol, schwer löslich in Petroleumäther sind. Die Salze des Galipins sind hochgelb gefärbt. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit gelber Farbe, ebenso rauchende Salpetersäure. Gegen Schwefelsäure und Kaliumdichromat zeigt es eine gewisse Aehnlichkeit mit dem Strychnin (s. S. 1393). Mit Jodmethyl verbindet sich Galipin zu gelbem, bei 140° C. schmelzendem Galipinmethyljodid: $C^{20}H^{21}NO^3 . CH^3J$.

Cusparidin: $C^{19}H^{17}NO^3$, scheidet sich aus Petroleumäther als ein feines, weisses, aus zarten Nadeln bestehendes Krystallmehl aus, welches

leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol, weniger leicht löslich in Petroleumäther ist. Seine Salze bilden feine, weisse Nadeln, die leichter löslich sind als die des Cusparins, schwerer löslich als die des Galipins und Galipidins. Concentrirte Schwefelsäure löst das Cusparidin mit schmutzig rother, bald in Kirschroth und schliesslich in Grün übergehender Farbe. Das Cusparidinmethyljodid: $C^{19}H^{17}NO^3.CH^3J$, schmilzt bei 149° C.

Galipidin: $C^{19}H^{19}NO^3$, bildet weisse, seidenglänzende Blättchen, die sich leicht in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol, weniger leicht in Petroleumäther lösen. Die Salze des Galipidins sind schwach gelb gefärbt. Concentrirte Schwefelsäure und concentrirte Salpetersäure lösen es mit gelber Farbe.

Ausser obigen vier krystallisirbaren Alkaloiden enthält die Angosturarinde noch amorphe Basen, sowie $1^1/_2$ Proc. eines aromatisch riechenden und schmeckenden ätherischen Oeles (s. S. 1240), Angosturin: $C^9H^{12}O^5$, einen Bitterstoff, welcher ein weisses, krystallinisches, bei 58° C. schmelzendes, in Wasser und Alkohol leicht lösliches, in Aether unlösliches Pulver bildet, und ein nicht näher bekanntes Glycosid.

Emetin[1]).

Das Emetin ist im unreinen Zustande zuerst von Pelletier und Magendie (1817), im reineren Zustande von Pelletier und Dumas (1829) dargestellt worden; mit der näheren Untersuchung dieser Base beschäftigten sich Lefort, F. Wurtz, Glenard, Podwyssotzky, Kunz, sowie Paul und Cownley. Das Emetin ist der brechenerregende Bestandtheil der verschiedenen, im Handel vorkommenden Sorten der Ipecacuanhawurzel, besonders der Wurzeln von *Cephaëlis Ipecacuanha* (2,5 Proc.), *Viola Ipecacuanha, Jonidium indecorum, Richardsonia scabra, Psychotria emetica, Viola emetica* und vielleicht noch einiger anderer Rubiaceen und Violaceen. Das Vorkommen von Emetin in der Caincawurzel, der Wurzel von *Chiococca racemosa*, ist noch zweifelhaft.

Zur Darstellung des Emetins befreit man die gepulverte Ipecacuanhawurzel zunächst durch Extraction in einem geeigneten Extractionsapparat mit Aether oder Petroleumäther vollständig von Fett, zieht alsdann das wieder getrocknete Pulver bei mässiger Wärme zwei- bis dreimal mit Alkohol von 95 Proc. aus und dickt die erzielten alkoholischen Auszüge durch Destillation oder Verdampfen zur Syrupconsistenz ein. Zur Bindung der in beträchtlicher Menge vorhandenen Gerbsäure fügt man hierauf der syrupösen Masse so viel von einer concentrirten Eisenchloridlösung zu, bis beim Zu-

[1]) Die Formel des Emetins ist bisher zweifelhaft; als solche sind aufgestellt: $C^{20}H^{30}N^2O^5$ (Reich); $C^{30}H^{44}N^2O^8$ (Lefort); $C^{28}H^{40}N^2O^5$ (Wurtz); $C^{15}H^{22}NO^2$ (Glenard); $C^{30}H^{40}N^2O^5$ (Kunz).

Nach Paul und Cownley besteht das bisher als „Emetin" bezeichnete Alkaloid aus einem Gemisch von mindestens zwei Basen. Durch Einwirkung von Kalilauge lässt sich das „Emetin" zerlegen in ein in Kalilauge unlösliches Alkaloid: Emetin: $C^{15}H^{21}NO^2$, und ein in Kalilauge lösliches Alkaloid: Cephaëlin: $C^{14}H^{19}NO^2$.

Das Emetin ist eine amorphe, bei 68° C. schmelzende Base, welche wenig in Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Chloroform, schwer in Petroleumäther löslich ist. Die Salze der Halogenwasserstoffsäuren und der Salpetersäure sind krystallinisch, die der Essigsäure und Schwefelsäure amorph.

Das Cephaëlin krystallisirt aus Aether in farblosen, bei 96 bis 98° C. schmelzenden Nadeln, die schwer löslich in Aether, leicht löslich in siedendem Petroleumäther sind. Die Salze des Cephaëlins sind nicht krystallisirbar.

sammenbringen einer kleinen Probe des Extractes mit etwas festem Eisenchlorid keine Grünfärbung mehr eintritt, macht sodann die Mischung durch Zusatz von gepulvertem Natriumcarbonat stark alkalisch, dampft sie bei mässiger Wärme zur Trockne ein und extrahirt sie wiederholt mit siedendem Petroleumäther. Sind die heiss filtrirten Auszüge sehr reich an Emetin, so scheidet sich dasselbe bei 12stündigem Stehen an einem kalten Ort zum grössten Theil als ein weisses Pulver ab; aus verdünnteren Lösungen wird es gewonnen, indem man längere Zeit Luft durch dieselben bläst. Durch freiwilliges Verdunstenlassen oder durch Eindampfen der Petroleumätherauszüge resultirt das Emetin in mehr oder minder gefärbtem Zustande. Das ausgeschiedene Emetin ist rasch auf einem Filter zu sammeln und im Dunkeln über Schwefelsäure zu trocknen. Die Ausbeute beträgt 1 bis 2 Proc.

Das Emetin lässt sich auch direct aus der Ipecacuanhawurzel gewinnen, indem man deren feines Pulver mit Aether oder mit Chloroform und Aether, bei Gegenwart von Ammoniakflüssigkeit, extrahirt (vergl. Emetinbestimmung).

Aus seinen Lösungen in Aether oder Alkohol scheidet sich das Emetin bei sehr langsamer Verdunstung in feinen, leicht zusammenklebenden, weissen Blättchen aus, beim raschen Verdunsten fällt es in Gestalt eines feinen, weissen Pulvers nieder. Lässt man eine concentrirte Lösung der Base in Petroleumäther oder Aether auf einem Filter langsam verdunsten, so effloresciren an den Rändern äusserst zarte, aus kleinen Nadeln bestehende, weisse Krusten von schwach alkalischer Reaction. Es löst sich leicht in Alkohol, Aether, Chloroform, Essigäther und Schwefelkohlenstoff, schwer in Wasser (1 : 1000), Petroleumäther und Benzol. Sein Geschmack ist herb und bitter. Es schmilzt bei 68° C. Durch Einwirkung des Sonnenlichtes nimmt es rasch eine gelbe Färbung an. Concentrirte Schwefelsäure löst das reine Emetin ohne Färbung auf; durch eine frisch bereitete, gesättigte Lösung von Ammoniummolybdat in concentrirter Schwefelsäure wird es braun gefärbt, fügt man jedoch zu dem Gemisch rasch einen Tropfen concentrirter Salzsäure zu, so tritt alsbald eine tief blaue Färbung ein [1]). Die allgemeinen Alkaloidreagentien fällen die Lösungen des Emetins noch in starker Verdünnung. Die Salze des Emetins, welche mit Ausnahme des gerbsauren und salpetersauren in Wasser leicht löslich sind, zeichnen sich nicht durch besondere Krystallisationsfähigkeit aus. Aus den wässerigen Lösungen derselben wird die Base durch ätzende und kohlensaure Alkalien gefällt. Das Emetin ist ein tertiäres Diamin.

Zur Bestimmung des Emetingehalts der *Radix Ipecacuanhae* bringe man 12 g des feinen, zuvor bei 100° C. getrockneten Pulvers in eine trockene, 200 ccm fassende Flasche, übergiesse dasselbe mit 90 g Aether und 30 g Chloroform, schüttele um, füge 10 ccm Natronlauge von 10 Proc. zu und lasse das Gemisch unter häufigem, kräftigem Umschütteln drei Stunden lang stehen. Alsdann versetze man die Mischung mit 10 ccm oder nöthigenfalls so viel Wasser, bis sich das Brechwurzelpulver beim kräftigen Umschütteln zusammenballt und die darüberstehende Chloroform-Aetherschicht sich vollständig klärt. Nach einstündigem Stehen filtrire man hierauf 100 g (= 10 g Brechwurzel) von der klaren Chloroform-Aetherlösung durch ein trockenes, gut bedecktes Filter in ein Kölbchen und destillire, zur Entfernung des Ammoniaks etc., etwa die Hälfte davon ab. Die verbleibende Chloroform-Aether-

[1]) Nach Dragendorff wird das unreine Emetin, welches aus der mit Alkali versetzten Ipecacuanhawurzel durch Ausschütteln mit Aether gewonnen wird, von concentrirter Schwefelsäure mit braungrüner, von Erdmann'schem Reagens mit grüner, von Froehde'schem Reagens mit schön rother, alsbald in Braungrün übergehender Farbe gelöst.

lösung bringe man alsdann in einen Scheidetrichter, spüle das Kölbchen noch dreimal mit je 5 ccm Aether nach und schüttele die vereinigten Flüssigkeiten mit 12 ccm $^1/_{10}$-Normal-Salzsäure tüchtig durch. Nach vollständiger Klärung filtrire man die saure Flüssigkeit durch ein kleines, mit Wasser angefeuchtetes Filter in einen 100 ccm-Kolben, schüttele hierauf die Chloroform-Aetherlösung noch dreimal mit je 10 ccm Wasser aus, filtrire auch diese Auszüge durch dasselbe Filter, wasche letzteres noch mit Wasser nach und fülle die Alkaloidlösung auf 100 ccm auf. Schliesslich titrire man in 50 ccm (= 5 g Ipecacuanha), nach vorheriger Verdünnung mit 50 ccm Wasser, den Säureüberschuss der in dieser Flüssigkeitsmenge enthaltenen 60 ccm $^1/_{100}$-Normal-Salzsäure mit $^1/_{100}$-Normal-Kalilauge (Jodeosin als Indicator, s. S. 1394) zurück. Unter Annahme der Emetinformel von Kunz würden zur Neutralisation von 1 Mol. $C^{30}H^{40}N^2O^5$ 2 Mol. HCl erforderlich sein; 1 ccm der zur Sättigung verbrauchten $^1/_{100}$-Normal-Salzsäure würde somit 0,00254 g $C^{30}H^{40}N^2O^5$ entsprechen. Gutes Ipecacuanhapulver enthält über 2 Proc. Alkaloide.

Basen der Granatwurzelrinde.

Punicin, Isopunicin, Pseudopunicin, Methylpunicin.

Die Rinde der Wurzel und des Stammes von *Punica Granatum*, welche als Bandwurmmittel arzneiliche Verwendung findet, enthält nach den Untersuchungen von Tanret vier flüchtige, als Pelletierin, Isopelletierin, Pseudopelletierin und Methylpelletierin oder zweckentsprechender als Punicin, Isopunicin, Pseudopunicin und Methylpunicin bezeichnete Alkaloide, von denen drei flüssig sind und eins fest ist. Näher untersucht wurden die Granatrindenbasen, besonders das Pseudopelletierin, von Ciamician und Silber. Zur Darstellung dieser, 0,5 und mehr Procent betragenden Basen extrahirt man die gepulverte, mit Kalkmilch vermischte Granatwurzelrinde, am geeignetsten in einem Verdrängungsapparat, mit Wasser, schüttelt den filtrirten Auszug wiederholt mit Chloroform aus und entzieht letzterem die aufgenommenen Basen durch Schütteln mit verdünnter Schwefelsäure. Um aus diesem Gemisch von Sulfaten die einzelnen Alkaloide von einander zu scheiden, versetzt man deren Lösung mit überschüssigem Natriumbicarbonat und schüttelt sie von Neuem mit Chloroform (A), welches unter diesen Bedingungen nur Pseudopunicin und Methylpunicin auflöst, aus. Nach vollständiger Entfernung dieser beiden Basen macht man die rückständige Flüssigkeit mit Kalilauge alkalisch und wiederholt das Ausschütteln mit Chloroform (B), welches alsdann das Punicin und das Isopunicin aufnimmt. Die weitere Trennung von Pseudopunicin und Methylpunicin wird derartig bewirkt, dass man den Chloroformauszug zunächst mit verdünnter Schwefelsäure schüttelt, die hierdurch erhaltene Lösung mit einer zur vollständigen Sättigung ungenügenden Menge Alkali versetzt und sie alsdann abermals mit Chloroform ausschüttelt. Bei dieser Operation wird nur das Methylpunicin vom Chloroform aufgenommen, wogegen das Pseudopunicin in dem Rückstand verbleibt. Um das Methylpunicin jedoch im völlig reinen Zustande zu erhalten, ist es nöthig, diese Operation so oft zu wiederholen, bis das optische Drehungsvermögen dieser Base ein constantes geworden ist. Schliesslich ist das Alkaloid aus der Lösung seines Sulfats durch Aetzkali abzuscheiden, über Aetzkali zu trocknen und im Wasserstoffstrom zu destilliren. Das Pseudopunicin wird aus den von Methylpunicin befreiten Lösungen durch überschüssiges Aetzkali abgeschieden und durch Aether ausgeschüttelt. Beim freiwilligen Verdunsten des Aetherauszuges scheidet es sich in Krystallen aus, die durch Umkrystallisation aus Aether zu reinigen sind.

Das Punicin wird vom Isopunicin in der Weise getrennt, dass man das Sulfatgemisch, welches durch Ausschütteln des Chloroformauszuges (B) mit verdünnter Schwefelsäure resultirt, zur Trockne verdampft und den Verdampfungsrückstand auf dicken Lagen von Fliesspapier ausbreitet. Beim Liegenlassen an der Luft zerfliesst das Isopunicinsulfat und wird daher von dem Papier eingesogen, dagegen bleibt das luftbeständige Punicinsulfat als krystallinische Masse auf dem Papier zurück. Zur Abscheidung der freien Basen zersetzt man die von einander getrennten Sulfate durch Kalilauge, entwässert die Alkaloide durch geschmolzenes Aetzkali und destillirt sie endlich bei vermindertem Druck oder im Wasserstoffstrom.

Das Punicin: $C^8H^{15}NO$, auch Pelletierin zu Ehren des um die Entdeckung und die Kenntniss der Alkaloide hochverdienten Chemikers Pelletier genannt, ist eine farblose, ölige Flüssigkeit, welche bei Berührung mit der Luft begierig Sauerstoff absorbirt und in Folge dessen unter Braunfärbung verharzt. Es besitzt alkalische Reaction und einen eigenthümlichen, gewürzhaft-narkotischen Geruch. Obschon es bei gewöhnlichem Druck erst bei 195° C., unter 100 mm Druck bei 125° C. siedet, so verdampft es doch schon merklich bei gewöhnlicher Temperatur und bildet daher bei der Berührung mit Salzsäuredämpfen weisse Nebel. Sein specifisches Gewicht beträgt bei 0° 0,988. Es löst sich bei gewöhnlicher Temperatur in 20 Thln. Wasser; von Aether, Alkohol und Chloroform wird es in jedem Mengenverhältniss gelöst. Die freie Base vermag etwa ihr gleiches Gewicht Wasser zu lösen. Das Punicin hat stark basische Eigenschaften; es neutralisirt die Säuren vollständig und fällt viele Metallsalze. Die Salze des Punicins sind meist zerfliesslich. Das Sulfat besitzt das Rotationsvermögen $[\alpha]_D = -30°$; bei 100° C. verliert die freie Base ihr Rotationsvermögen.

Das schwefelsaure und das gerbsaure Punicin werden als Bandwurmmittel arzneilich angewendet. Die käuflichen Präparate bestehen aus einem Gemisch der Salze der verschiedenen Granatwurzelrindenbasen.

Punicinsulfat: $(C^8H^{15}NO)^2H^2SO^4$, bildet im reinen Zustande eine weisse, krystallinische, nicht hygroskopische Masse, welche sehr leicht in Wasser löslich ist. Bei Berührung mit der Luft, sowie beim Verdampfen seiner Lösung nimmt es leicht saure Reaction und gelbbraune Farbe an.

Punicinhydrochlorid: $C^8H^{15}NO$, HCl, ist eine weisse, krystallinische, hygroskopische Masse. Mit Platinchlorid liefert es ein krystallisirbares Doppelsalz.

Punicintannat wird erhalten durch Fällung der Lösung von 1 Thl. Punicinsulfat mit 3,3 Thln. Gerbsäure, deren Lösung zuvor mit Ammoniak genau neutralisirt ist. Dasselbe bildet eine gelbbraune, amorphe Masse, welche schwer in Wasser, leicht in verdünnten Säuren löslich ist. Das käufliche Punicintannat oder Pelletierintannat besteht gewöhnlich aus einem Gemisch der Tannate der verschiedenen, in der Granatrinde enthaltenen Basen. Dasselbe wird gewonnen, indem man das bei der Punicindarstellung (s. oben) zunächst resultirende Sulfatgemisch mit Aetzkalilauge versetzt, die freien Basen mit Chloroform ausschüttelt und den nach dem Abdestilliren verbleibenden öligen Rückstand (1 Thl.) mit Tannin (3 Thln.), welches in Alkohol gelöst ist, bei mässiger Wärme eintrocknet.

Isopunicin: $C^8H^{15}NO$ (Isopelletierin), ist eine optisch inactive Flüssigkeit, welche in ihren Eigenschaften dem Punicin äusserst ähnlich ist. Der Siedepunkt, das specifische Gewicht und die Löslichkeitsverhältnisse desselben stimmen mit denen des Punicins überein.

Methylpunicin: $C^9H^{17}NO$ (Methylpelletierin), bildet eine farblose, bei 215° C. siedende Flüssigkeit, welche bei 12° C. sich in der 25fachen Menge Wasser löst. In Alkohol, Aether und Chloroform ist es leicht löslich. Seine Salze sind sehr hygroskopischer Natur. Das Hydrochlorid ist rechtsdrehend; $[\alpha]_D = + 22^0$.

Pseudopunicin: $C^9H^{15}NO + 2H^2O$ oder $C^8H^{12}ON.CH^3 + 2H^2O$ (Pseudopelletierin, Granatonin), findet sich besonders in der Rinde des Stammes, weniger in der der Wurzel. Es bildet farblose, bei 48° C. schmelzende Krystalle, welche sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether lösen. Es siedet bei 246° C. Seine Salze sind meist krystallisirbar. Die Lösungen des Pseudopunicins lenken den polarisirten Lichtstrahl nach links ab. Das Pseudopunicin ist eine tertiäre Base, welche gleichzeitig Ketoncharakter besitzt. Die Verbindung $C^9H^{15}NO.CH^3J$ zerfällt beim Kochen mit Kalilauge in Dimethylamin: $NH(CH^3)^2$ und ein bei 197° C. siedendes Oel: $C^8H^{10}O$ (Dihydroacetophenon), welches bei der Oxydation Phenylglyoxylsäure: $C^6H^5.CO—CO.OH$ (s. S. 1037), liefert. Durch Natrium wird das Pseudopunicin in alkoholischer Lösung in Granatolin: $C^8H^{13}(OH)N.CH^3$, verwandelt; weisse, federartige, bei 100° C. schmelzende Krystalle. Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und amorphem Phosphor auf 140° C. geht das Granatolin in das flüssige, bei 186° C. siedende Granatenin: $C^8H^{12}N:CH^3$, bei vorsichtiger Oxydation mit $KMnO^4$ in das, in farblosen, bei 134° schmelzenden Nadeln krystallisirende Norgranatolin: $C^8H^{13}(OH)NH$, über. Letzteres liefert bei der Destillation mit Zinkstaub Pyridin: C^5H^5N. Das Granatolin steht in naher Beziehung zum Tropin (s. S. 1449); es ist das höhere Homologe desselben. Bei der Oxydation mit Chromsäure geht das Granatolin in Granatsäure: $C^5H^8NH<\begin{matrix}CH^2-CO.OH\\CO.OH\end{matrix}$, über; farblose, prismatische Krystalle, die bei 270° C. schmelzen. Durch weiteren Abbau kann die Granatsäure in Korksäure: $C^6H^{12}(CO.OH)^2$, verwandelt werden (Piccinini).

Wird das Granatenin mit concentrirter Jodwasserstoffsäure und amorphem Phosphor auf 240° C. erhitzt, so wird es in Granatanin: $C^8H^{14}N.CH^3$, und in Norgranatanin: $C^8H^{14}.NH$, verwandelt. Ersteres bildet eine campherartige, bei 49 bis 50° C. schmelzende Masse, letzteres weisse, bei 50 bis 60° C. schmelzende Nadeln. Bei der Destillation mit Zinkstaub geht das salzsaure Norgranatanin in α-Propylpyridin: $C^5H^4(C^3H^7)N$ (siehe S. 1374), über.

Zur Bestimmung der Alkaloide in der Granatrinde bringe man 12 g des mittelfeinen, zuvor über Aetzkalk getrockneten Pulvers in eine 250 ccm fassende Flasche, füge 90 g Aether und 30 g Chloroform, und, nach dem Umschütteln, 10 ccm Natronlauge von 10 Proc. zu. Hierauf lasse man das Gemisch unter häufigem, kräftigem Umschütteln drei Stunden lang stehen, füge dann 10 ccm oder nöthigenfalls so viel Wasser zu, bis sich das Granatrindenpulver beim kräftigen Umschütteln zusammenballt und die darüberstehende Chloroformätherschicht sich vollständig klärt. Nach einstündigem Stehen filtrire man von der klaren Chloroformätherlösung 100 g (= 10 g Granatrinde) durch ein kleines, trockenes Filter in ein Kölbchen und verflüchtige durch einen trockenen Luftstrom (s. S. 1375) etwa 20 ccm des Lösungsmittels. Hierauf verfahre man wie bei der Emetinbestimmung (siehe S. 1582), wende jedoch zum Ausschütteln der Alkaloide nur 50 ccm $^1/_{100}$-Normal-Salzsäure an. Jedes Cubikcentimeter der zur Sättigung der Granatrindenalkaloide verbrauchten $^1/_{100}$-Normal-Salzsäure entspricht 0,001475 g Alkaloid

(Mittelwerth der vier Alkaloide). Gute Granatrinde enthält mehr als 0,4 Proc. Alkaloide.

Theobromin: $C^7H^8N^4O^2$ oder $C^5H^2(CH^3)^2N^4O^2$.

Das Theobromin ist im Jahre 1841 von Woskresensky in den Cacaobohnen, den Samen von *Theobroma Cacao*, entdeckt, jedoch erst von Glasson (1847) näher untersucht worden. Mit dem weiteren Studium des Theobromins beschäftigten sich Maly und Andreasch, E. Schmidt, E. Fischer u. A.

In den Cacaobohnen findet sich das Theobromin vorwiegend in den Cotyledonen (1,0 bis 1,6 Proc.), in geringerer Menge dagegen in den Schalen (0,3 Proc.). Ein Theil des in den Cacaobohnen vorkommenden Theobromins scheint in denselben in Gestalt eines leicht zersetzbaren Glycosids vorhanden zu sein. Auch in der *Pasta Guarana*, sowie in dem sogenannten Himalayathee (Zöller) scheint, neben Coffeïn, Theobromin in geringer Menge vorzukommen. Die Colanüsse enthalten 0,023 Proc. Theobromin (Heckel, Schlagdenhauffen).

Darstellung. Behufs Gewinnung des Theobromins befreit man Cacaobohnen oder käufliche Cacaomasse zunächst durch Auspressen möglichst von Fett (s. S. 654), verwandelt die entfettete Masse alsdann in ein feines Pulver, mischt letzteres mit dem halben Gewicht gelöschten Aetzkalks und kocht hierauf das Gemisch in einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben zwei- bis dreimal mit der fünf- bis sechsfachen Menge Alkohol von 80 Proc. aus. Nach dem Erkalten des nahezu farblosen Filtrats scheidet sich bereits ein beträchtlicher Theil des extrahirten Theobromins als weisses, krystallinisches Pulver ab. Der noch in Lösung gebliebene Rest des Alkaloids scheidet sich nach dem Abdestilliren des Alkohols und schliesslichen Eindampfen der zurückbleibenden, filtrirten Flüssigkeit auf ein kleines Volum als eine schwach gefärbte, pulverige Masse aus. Das auf diese Weise gewonnene Theobromin kann durch Umkrystallisation aus siedendem Wasser oder aus siedendem Alkohol von 80 Proc. leicht gereinigt werden.

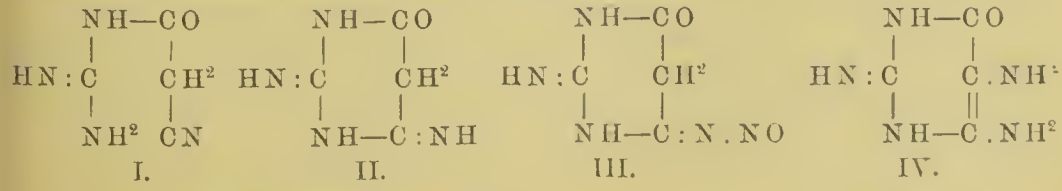
Künstlich wird das Theobromin erhalten durch 12stündiges Erhitzen von Xanthinblei: $C^5H^2PbN^4O^2$ mit Jodmethyl auf 100° C. (E. Fischer):

$$C^5H^2PbN^4O^2 + 2\,CH^3J = C^5H^2(CH^3)^2N^4O^2 + PbJ^2.$$

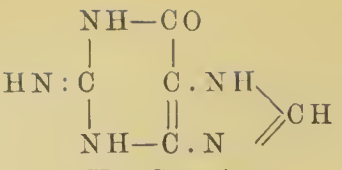
Das Theobromin kann auf Grund dieser Bildungsweise als Dimethylxanthin aufgefasst werden (s. unten).

Das für diese Theobromindarstellung erforderliche Xanthin kann in der S. 798 angegebenen Weise, sowie auch in folgender Art gewonnen werden:

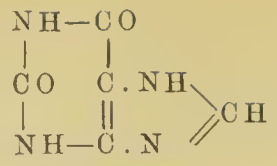
Guanidin wird durch Cyanessigäther in alkoholischer Lösung in Cyanacetyl-Guanidin (I) verwandelt und dieses durch Aufkochen mit verdünnter Natronlauge in Imidobarbitursäure (II) übergeführt. Aus letzterer wird alsdann durch Einwirkung von Natriumnitrit eine Nitrosoverbindung (III) und hieraus durch Reduction mit Schwefelammonium eine Amidoverbindung (IV) dargestellt, die beim Kochen mit Ameisensäure Guanin (V) liefert (W. Traube). Ueber die Umwandlung von Guanin in Xanthin s. S. 798:



I. II. III. IV.



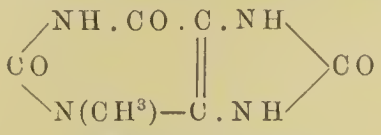
V. Guanin



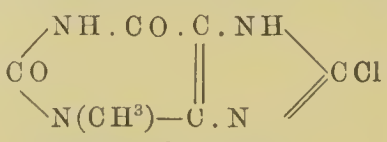
Xanthin.

Auch nach der folgenden Methode wurde Theobromin künstlich dargestellt:

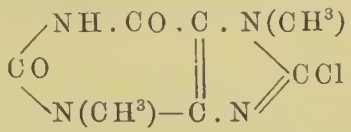
α-Methylharnsäure wird durch Erhitzen mit $POCl^3$ in Methyl-Chlorxanthin verwandelt, dieses durch Methylirung in Chlortheobromin übergeführt und letzteres dann mit Jodwasserstoffsäure zu Theobromin reducirt (E. Fischer):



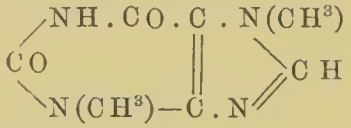
α-Methylharnsäure



Methylchlorxanthin



Chlortheobromin



Theobromin.

Eigenschaften. Das Theobromin bildet ein weisses, aus mikroskopischen Nadeln bestehendes Pulver von bitterem, jedoch nur langsam hervortretendem Geschmack. Es sublimirt bei 290° C. grösstentheils unzersetzt, ohne vorher zu schmelzen. 1 Thl. Theobromin bedarf zur Lösung 3282 Thle. Wasser von 18° C. (Paul), 148,5 Thle. Wasser von 100° C., 4284 Thle. absoluten Alkohols von 17° C., 422,5 Thle. siedenden absoluten Alkohols und 105 Thle. siedenden Chloroforms (Treumann). In siedendem Alkohol von 80 Proc. ist es weit leichter löslich als in siedendem absolutem Alkohol. Die Lösungen des Theobromins zeigen neutrale Reaction und sind optisch inactiv.

Durch Kochen mit Salpetersäure vom specif. Gewicht 1,4 wird das Theobromin unter Bildung von Monomethylparabansäure: $C^3H(CH^3)N^2O^3$, und Methylamin zersetzt (E. Schmidt, Pressler). Letztere Säure, welche sich in farblosen, bei 148 bis 149° C. schmelzenden Krystallen abscheidet, wird in beträchtlicherer Menge bei der Oxydation des Theobromins mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure gebildet; als weitere Oxydationsproducte treten hierbei auf: Ammoniak, Methylamin und Kohlensäureanhydrid (Maly). Wird das Theobromin mit Bleisuperoxyd und verdünnter Schwefelsäure unter Vermeidung eines Ueberschusses des Oxydationsmittels erhitzt, so zersetzt es sich in Kohlensäureanhydrid, Ammoniak und Amalinsäure (siehe Coffeïn). Rauchende Salzsäure spaltet das Theobromin in Kohlensäureanhydrid, Ammoniak, Methylamin und Sarkosin: $C^3H^7NO^2$ (s. S. 412), wenn sie damit sechs Stunden lang auf 240 bis 250° erhitzt wird. Die gleiche Zersetzung erleidet das Theobromin, wenn es anhaltend mit einer wässerigen Lösung von Barythydrat gekocht wird (E. Schmidt, Pressler). Leitet man zu Theobromin, welches in Wasser suspendirt ist, so lange Chlor, bis keine Wärmeentwickelung mehr stattfindet, so scheiden sich bei genügender Concentration allmählich Krystalle von Monomethylparabansäure (s. oben) aus, während salzsaures Methylamin sich in der Lösung befindet (Maly, Andreasch). Dampft man 1 Thl. Theobromin mit etwa 100 Thln. Chlorwasser oder die Lösung des Theobromins in verdünnter Salzsäure mit etwas Kaliumchlorat im Wasserbade rasch zur Trockne ein, so verbleibt ein rothbraun gefärbter Rückstand, welcher, mit Ammoniak in Berührung gebracht, eine schön purpurviolette Färbung annimmt. Diese, zur Erkennung des Theobromins dienende

Reaction gelingt am besten, wenn die Chlorwasserlösung des Theobromins so rasch wie möglich, und zwar nicht unter 100°, eingedampft, und der Rückstand nur mit sehr wenig Ammoniak in Berührung gebracht wird. Zu diesem Zweck deckt man das Schälchen, in welchem sich obiger Verdampfungsrückstand befindet, mit einer Glasplatte zu, die man mit einem Tropfen starker Ammoniakflüssigkeit befeuchtet hat.

Wirkt Kaliumchlorat und Salzsäure auf Theobromin ein, so wird Methylamin, Methylalloxan: $C^4H(CH^3)N^2O^4$, dessen Verbindung mit saurem Kaliumsulfit: $C^5H^4N^2O^4 + KHSO^3 + H^2O$, glasglänzende, monokline Prismen bildet, und Apotheobromin: $C^6H^5N^3O^5$, gebildet (Maly, Andreasch). Das Apotheobromin ist ein weisses, krystallinisches, bei 185° C. schmelzendes Pulver, welches in kaltem Wasser nur wenig löslich ist und beim Kochen mit Wasser unter Kohlensäureentwickelung zersetzt wird. Nach Clemm wird bei der Einwirkung von Kaliumchlorat und Salzsäure als weiteres Oxydationsproduct Oxydimethylharnsäure: $C^7H^{10}N^4O^5$, gebildet; farblose, bei 202° C. schmelzende Krystalle, die sich in 12 Thln. kochendem Wasser lösen.

Beim längeren Einleiten von trockenem Chlor in eine am Rückflusskühler siedende Mischung aus 1 Thl. Theobromin und 25 Thln. Chloroform resultirt eine gelbe Lösung, aus der sich beim Stehen harte Krusten von leicht zersetzlichen Krystallen ausscheiden. Durch Einwirkung von Wasser werden letztere in Theobromursäure: $C^7H^8N^4O^5$, verwandelt; kleine, in kaltem Wasser schwer lösliche, bei 178° C. schmelzende Prismen. Beim Erwärmen mit Wasser wird die Theobromursäure, unter CO^2-Entwickelung, in Methylparabansäure (s. oben) und Methylharnstoff zerlegt. Rauchende Jodwasserstoffsäure führt die Theobromursäure in die bei 225° C. schmelzende, in Wasser und in Alkohol schwer lösliche Hydrotheobromursäure: $C^7H^{10}N^4O^5$, über. Durch Kochen mit Barytwasser wird letztere Säure in CO^2, Methylamin und Theursäure: $C^5H^7N^3O^4$, die aus heissem Wasser in glänzenden, bei 246° C. schmelzenden, rhombischen Prismen krystallisirt, gespalten (E. Fischer, F. Frank).

Durch directes Zusammenbringen mit wasserfreiem Brom wird das Theobromin in Monobromtheobromin: $C^7H^7BrN^4O^2$, verwandelt. Letzteres bildet ein weisses, krystallinisches, gegen 310° C. schmelzendes Pulver, welches kaum in Wasser, leicht in heissem Eisessig und in verdünnter Kalilauge löslich ist. Erhitzt man das Monobromtheobromin (50 g) bei Luftabschluss acht Stunden lang mit Normal-Kalilauge (580 ccm) im Wasserbade, so scheidet Salzsäure aus dieser Lösung δ-Dimethylharnsäure: $C^5H^2(CH^3)^2N^4O^3$, als ein weisses, krystallinisches, in Wasser schwer lösliches Pulver ab (E. Fischer).

Wird Theobromin, gelöst in Schwefelsäure von 50 Proc., der elektrolytischen Reduction unterworfen, so geht es in Desoxytheobromin: $C^7H^{10}N^4O + 2H^2O$, über; dünne Nadeln, die sich in 132 Thln. Wasser von 19° C. mit neutraler Reaction lösen (J. Tafel).

Das Theobromin trägt gleichzeitig den Charakter einer schwachen Base und den einer schwachen Säure. Die Verbindungen mit Säuren sind zwar meist krystallisirbar, jedoch nur wenig beständig; schon durch Wasser, oder, wenn die betreffende Säure eine flüchtige ist, durch Erhitzen auf 100° C. erleiden sie eine theilweise Zersetzung in Base und freie Säure.

Das Theobrominhydrochlorid: $C^7H^8N^4O^2$, $HCl + H^2O$, bereitet durch Auflösen des Theobromins in heisser, concentrirter Salzsäure, bildet farblose, rosettenartig gruppirte, nadelförmige Krystalle. Mit Platinchlorid und mit Goldchlorid verbindet sich das Theobrominhydrochlorid zu gut kry-

stallisirenden Doppelsalzen: $(C^7H^8N^4O^2, HCl)^2 + PtCl^4 + 4\,H^2O$ [1]) und $C^7H^8N^4O^2, HCl + AuCl^3$. Das Theobrominhydrobromid: $C^7H^8N^4O^2, HBr + H^2O$, scheidet sich in durchsichtigen, farblosen, tafelförmigen Krystallen aus. Versetzt man eine Lösung des Theobromins in verdünnter Salpetersäure mit Silbernitratlösung, so scheiden sich allmählich weisse, in Wasser schwer lösliche Nadeln der Verbindung $C^7H^8N^4O^2, HNO^3 + AgNO^3$ aus. Löst man dagegen das Theobromin in verdünnter Ammoniakflüssigkeit und fügt alsdann Silbernitratlösung zu, so scheidet sich bei längerem Kochen weisses, krystallinisches, in Wasser fast unlösliches Theobrominsilber: $C^7H^7AgN^4O^2 + 1^1/_2\,H^2O$, aus.

Das Theobromin findet als Salicylat und in Gestalt einiger Doppelsalze als Diureticum arzneiliche Anwendung. Dasselbe wird durch den Harn zum Theil als solches, zum Theil als Methylxanthine (s. S. 799) ausgeschieden. Ueber die Bestimmung desselben im Cacao s. S. 1596.

Theobrominsalicylat: $C^7H^8N^4O^2, C^7H^6O^3$, resultirt in farblosen, gegen Wasser ziemlich beständigen Nadeln, wenn Theobromin und Salicylsäure in äquivalenten Mengen mit Wasser gekocht werden und die erzielte Lösung dann der Krystallisation überlassen wird.

Theobrominnatrium-Natriumsalicylat: $C^7H^7NaN^4O^2 + C^6H^4(OH)CO.ONa$, Diuretin, wird durch Lösen von Theobromin in einer berechneten Menge Natronlauge und Eindampfen dieser Lösung mit einer äquivalenten Menge Natriumsalicylat zur Trockne bereitet. Das Diuretin bildet ein weisses, geruchloses, süss salzig und zugleich etwas laugenhaft schmeckendes Pulver, welches sich mit alkalischer Reaction leicht in Wasser löst. Eisenchlorid färbt die wässerige, mit Essigsäure angesäuerte Lösung violett; Salzsäure scheidet daraus Salicylsäure und allmählich auch Theobromin aus.

Zur annähernden Bestimmung des Theobromingehalts löse man 2 g Diuretin in 10 ccm Wasser, füge dieser Lösung so viel Normal-Salzsäure zu, dass blaues Lackmuspapier ganz schwach geröthet wird, setze alsdann noch einen Tropfen Ammoniakflüssigkeit zu und lasse die Mischung unter zeitweiligem Umrühren drei Stunden lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Das ausgeschiedene Theobromin werde alsdann auf einem gewogenen Filter von 8 cm Durchmesser gesammelt, zweimal mit je 10 ccm kalten Wassers ausgewaschen, hierauf getrocknet und gewogen. Die auf diese Weise ermittelte Theobrominmenge betrage wenigstens 0,8 g. Die wässerige, mit etwas Natronlauge versetzte Lösung des Diuretins gebe an Chloroform kaum etwas ab: Coffeïn —.

Theobrominlithium-Lithiumsalicylat: $C^7H^7LiN^4O^2 + C^6H^4(OH)CO.OLi$, Uropherin, wird entsprechend dem Diuretin, unter Anwendung von Lithiumhydroxyd und Lithiumsalicylat, bereitet. Weisses, in 5 Thln. Wasser lösliches Pulver.

Theophyllin: $C^7H^8N^4O^2 + H^2O$ oder $C^5H^2(CH^3)^2N^4O^2 + H^2O$, ist in geringer Menge in den Rückständen von der Coffeïndarstellung aus Thee enthalten (Kossel). Dasselbe entsteht neben Pseudotheobromin (s. unten) in geringer Menge bei der Einwirkung von CH^3J auf Xanthinsilber (Pommerehne). Ueber die Synthese des Theophyllins s. Coffeïn. Das Theophyllin bildet dünne, monokline Tafeln, welche bei 264° C. schmelzen. Es löst sich leicht in heissem Wasser, schwer in kaltem Alkohol. Beim Eindampfen mit Chlorwasser verbleibt ein scharlachrother Rückstand, der sich durch wenig Ammoniak violett färbt. Durch Salzsäure und Kaliumchlorat wird das Theo-

[1]) Bisweilen scheidet es sich auch in Krystallen aus, die $5\,H^2O$ enthalten.

phyllin zu Dimethylalloxan: $C^4(CH^3)^2N^2O^4 + 2H^2O$ (siehe Coffeïn), oxydirt. Aus Theophyllinsilber und Jodmethyl entsteht Coffeïn.

Pseudotheobromin: $C^7H^8N^4O^2 + H^2O$ oder $C^5H^2(CH^3)^2N^4O^2 + H^2O$, entsteht bei der Einwirkung von CH^3J auf Xanthinsilber. Weisses, krystallinisches, bei 280° C. noch nicht schmelzendes, bei höherer Temperatur sublimirendes Pulver, welches in Wasser und in Alkohol leichter löslich ist als Theobromin. In Chloroform ist es dagegen sehr wenig löslich. Das Hydrochlorid: $C^7H^8N^4O^2$, $HCl + H^2O$, verliert bei 100° nur das Krystallwasser, nicht dagegen HCl (Unterschied vom Hydrochlorid des Theobromins, Theophyllins und Paraxanthins). In dem Verhalten gegen Chlorwasser und Ammoniak ähnelt das Pseudotheobromin dem Theobromin. Durch Einwirkung von CH^3J und KOH in molecularen Mengen geht es in Coffeïn über (Pommerehne).

Ueber das Paraxanthin: $C^5H^2(CH^3)^2N^4O^2$, s. S. 799.

Coffeïn: $C^8H^{10}N^4O^2 + H^2O$ oder $C^5H(CH^3)^3N^4O^2 + H^2O$.

Moleculargewicht: 212.

(In 100 Theilen, C: 45,28; H: 4,72; N: 26,41; O: 15,09; H^2O: 8,50.)

Syn.: *Coffeïnum*, Caffeïn, Theïn, Guaranin, Methyltheobromin, Trimethylxanthin.

Geschichtliches. Das Coffeïn ist fast gleichzeitig von Runge (1820), von Robiquet (1821), sowie von Pelletier und Caventou (1821) im Kaffee entdeckt worden. Mulder (1837) und unabhängig davon Jobst (1838) wiesen die Identität des von Oudry (1827) und von Günther (1837) aus Thee dargestellten Theïns mit Coffeïn nach. Das von Martius (1825) aus der *Pasta Guarana* abgeschiedene Guaranin wurde im Jahre 1840 von Berthemot und Dechastelus als Coffeïn erkannt. Das Vorkommen des Coffeïns im Paraguaythee entdeckte Stenhouse (1843), das Vorkommen desselben in der Colanuss Attfield (1865). Die Ueberführung des Theobromins in Coffeïn lehrte Strecker im Jahre 1861. Die Zusammensetzung des Coffeïns ermittelten zuerst Liebig und Pfaff (1832). In neuerer Zeit ist das Coffeïn von Maly, Hinteregger, Andreasch, E. Fischer, E. Schmidt, Tafel u. A. untersucht.

Vorkommen. Die beträchtlichsten Mengen von Coffeïn (2,8 bis 5 Proc.) sind in der Guaranapaste, einer aus den zerquetschten Samen der *Paullinia sorbilis* in Südamerika geformten Masse, enthalten. Die Paulliniasamen enthalten nach E. Kirmsse 3,2 Proc. Coffeïn, 0,6 Proc. Catechin, sowie Catechugerbsäure (s. S. 1294). In den Kaffeebohnen[1]), den Samen von

[1]) Bei dem Rösten erleiden die Kaffeebohnen qualitativ und quantitativ eine wesentliche Veränderung. Die hornartige Beschaffenheit derselben geht in Folge einer bedeutenden Volumvermehrung verloren, die Oberfläche nimmt durch den Austritt des in dem Innern enthaltenen Fettes einen gewissen Glanz an, der herbe, adstringirende Geschmack verschwindet und wird durch ein eigenartiges, auch durch den Geruch wahrzunehmendes Aroma ersetzt. Der Gewichtsverlust, welchen die Kaffeebohnen bei dem Rösten erleiden, beträgt 20 bis 25 Proc. Das hygroskopische Wasser entweicht hierbei fast vollständig, der vorhandene Zucker wird zum grössten Theil in Caramel verwandelt, ebenso erleiden die Cellulose, die Kaffeegerbsäure und auch das Fett mehr oder minder tief greifende Zersetzung. Die Röstproducte enthalten ausser Wasser, Kohlensäureanhydrid und Essigsäure 0,48 Proc. Palmitinsäure, 0,18 bis 0,28 Proc. Coffeïn, 0.04 bis 0,05 Caffeol, sowie geringe Mengen von Hydrochinon, Methylamin, Pyridin und Pyrrol.

Coffea arabica, kommt es bis zu 2 Proc. vor, jedoch ist es auch in dem Fruchtfleisch, den Samendecken, sowie in den Blättern (bis 1,25 Proc.) des Kaffeebaumes enthalten. In den Theeblättern, den Blättern von *Thea chinensis* und *Th. Bohea*, beträgt der Gehalt an Coffeïn 1,3 bis 3,5 Proc.; einzelne Sorten (Perlthee, Himalayathee) enthalten sogar bis 4 Proc. Der Paraguaythee (Maté), die Blätter und Zweigspitzen von *Ilex paraguayensis*, enthalten 0,5 bis 1 Proc., die sogenannten Cola- oder Gurunüsse, die Samen von *Cola acuminata*, 2,4 Proc. Coffeïn. Ein Theil des in den Colanüssen vorkommenden Coffeïns ist darin in Gestalt eines leicht zersetzbaren Glycosids: Colanin, enthalten. In den Cacaobohnen finden sich nur Spuren von Coffeïn (E. Schmidt). Auch in den Samen von *Gaertnera vaginata*, einer Loganiacee (Lapeyrère, Dunstan), sowie in den Blättern von *Neea theïfera* (Scharling), scheint Coffeïn vorzukommen.

In dem europäischen *Ilex aquifolium*, in den Blättern der als Zierpflanze cultivirten Camelie (E. Schmidt), in dem sogenannten Cap- oder Buschthee (von *Cyclopia genistoides*) — Greenish —, in den Blättern von *Catha edulis* (Schorlemmer), sowie in dem Neger- oder Mogdad-Kaffee, den Samen von *Cassia occidentalis* (Reuter), ist kein Coffeïn enthalten.

Darstellung. Zur Gewinnung des Coffeïns dient gewöhnlich der beim Sieben des Thees abfallende Staub, jedoch finden auch die Theeblätter selbst, sowie die Kaffeebohnen hierzu Verwendung. In den genannten Materialien kommt das Coffeïn, begleitet von Gerbsäure, vielleicht auch in Verbindung damit, vor. Um das Coffeïn hiervon zu trennen, extrahirt man die gepulverten Theeblätter oder Kaffeebohnen, letztere nach vorhergegangenem Rösten, vollständig mit kochendem Wasser, versetzt die colirten Auszüge mit Bleiessig im geringen Ueberschuss oder digerirt dieselben einige Zeit mit einer zur Bindung der Gerbsäure hinreichenden Menge von geschlämmter Bleiglätte und entfernt alsdann aus der filtrirten Flüssigkeit das vorhandene Blei durch Schwefelwasserstoff. Nach dem Absetzen des Schwefelbleies verdampft man die filtrirte Flüssigkeit auf ein kleines Volum und überlässt sie hierauf

---

Das Caffeol: $C^8H^{10}O^2$, welches im hohen Maasse das Aroma des Kaffees besitzt, ist ein farbloses, bei 195 bis 197° C. siedendes Oel. Bei der Oxydation liefert es Salicylsäure (Bernheimer).

Die Durchschnittszusammensetzung des naturellen (a) und gerösteten (b) Kaffees ist in Procenten:

	Wasser	Asche	in Wasser lösliche Bestandtheile	Coffeïn	Fett	Zucker	Stickstoff
a)	10 bis 11	4,0	32 bis 35	1,0 bis 1,5	12,6	9 bis 11	2,0
b)	1,5 „ 3	4,8	25 „ 30	1,0 „ 1,5	13,6	0,5 „ 1	2,0

Die künstlichen Kaffeebohnen, welche aus gebranntem Mehl, gerösteten Lupinen und etwas Colanuss hergestellt werden, unterscheiden sich von den echten dadurch, dass sie in Aether sofort untersinken, während die echten in Folge ihres Fettgehaltes zunächst oben schwimmen. Durch Königswasser oder durch Salzsäure und Kaliumchlorat werden die echten Kaffeebohnen viel schneller entfärbt als die künstlichen.

Caramelisirte Kaffeebohnen (der im halbgaren Zustande mit Zucker oder Syrup versetzte Kaffee verliert beim Brennen um etwa 5 Proc. weniger an Gewicht, als der ohne Zucker gebrannte) färben kaltes Wasser sofort braun und geben an dasselbe 2 bis 8 Proc. lösliche Stoffe ab. Zu letzterer Bestimmung schüttele man 20 g ganzer gebrannter Kaffeebohnen in einem Literkolben fünf Minuten lang mit etwa 500 ccm Wasser, fülle dann zur Marke auf und filtrire sofort. Von dem Filtrat verdunste man 50 ccm in einem gewogenen Platinschälchen auf dem Wasserbade, trockene den Rückstand zwei Stunden lang bei 100° C., verasche und wäge wieder. Reiner, ungezuckerter Kaffee liefert hierbei nur 0,6 bis 0,8 Proc. an Extract.

der Krystallisation. Die ausgeschiedene unreine Base ist nach Entfernung der Mutterlauge durch Umkrystallisation aus siedendem Wasser, oder aus kochendem Alkohol, Benzol oder Chloroform, mit oder ohne Anwendung von Thierkohle, zu reinigen. Aus den letzten wässerigen Mutterlaugen lässt sich das noch gelöste Coffeïn durch Eindampfen zum Syrup und Ausziehen des Verdampfungsrückstandes mit siedendem Benzol oder Chloroform abscheiden.

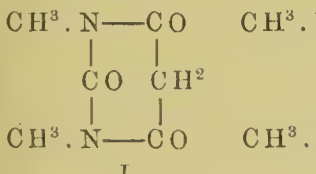
Die Darstellung des Coffeïns kann aus dem Thee oder Kaffee auch in der Weise bewirkt werden, dass man das gepulverte Material mit ein Viertel seines Gewichtes Aetzkalk, der zuvor durch Besprengen mit Wasser in pulveriges Hydrat verwandelt ist, mischt und diese Masse alsdann mit heissem Alkohol von 80 Proc. erschöpft. Die erzielten Auszüge werden hierauf durch Destillation von Alkohol befreit, der Destillationsrückstand mit heissem Wasser verdünnt, nach vollständiger Klärung durch Filtration von dem ausgeschiedenen Fett befreit und das klare Filtrat sodann zur Krystallisation eingedampft. Die allmählich ausgeschiedenen Krystalle sind zu sammeln, zu pressen und aus siedendem Wasser, unter Zusatz von etwas reiner Thierkohle, umzukrystallisiren.

Um das Coffeïn künstlich darzustellen, erhitzt man Theobrominsilber: $C^7H^7AgN^4O^2$ (s. S. 1588), welches zuvor bei 100° C. bis zum constanten Gewicht getrocknet ist, im zugeschmolzenen Rohr mit einer genau äquivalenten Menge von Jodmethyl 24 Stunden lang auf 100° C. und kocht schliesslich das Reactionsproduct mit starkem Alkohol aus (Strecker):

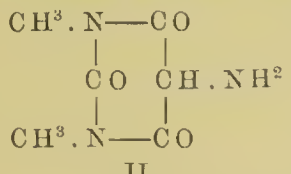
$$C^7H^7AgN^4O^2 + CH^3J = C^7H^7(CH^3)N^4O^2 + AgJ.$$

Glatter verläuft der Process, wenn man 1 Mol. Theobromin und 1 Mol. Kalihydrat in alkoholischer Lösung sechs Stunden lang mit Jodmethyl in einer verschlossenen Flasche auf 100° C. erhitzt (E. Schmidt). In entsprechender Weise lassen sich auch das Theophyllin (s. S. 1588), das Pseudotheobromin (s. S. 1589) und das Paraxanthin (s. S. 799) in Coffeïn verwandeln.

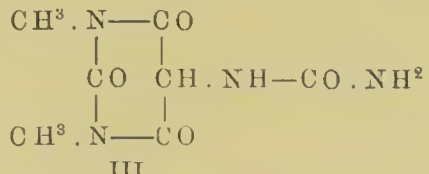
Die Synthese des Coffeïns ist von E. Fischer auch in folgender Weise bewirkt worden: Dimethylharnstoff: $CO(NH.CH^3)^2$, vereinigt sich mit Malonsäure: $CH^2(CO.OH)^2$, zu Dimethylmalonylharnstoff (I), Barbitursäure. deren Nitrosoverbindung durch Reduction mit Jodwasserstoffsäure in Dimethyl-Uramil (II) übergeführt wird. Aus dieser Verbindung lässt sich leicht Dimethylmurexid, bezüglich Dimethylpseudoharnsäure (III) darstellen (vergl. S. 796), und aus letzterer durch Erhitzen mit Oxalsäure Dimethylharnsäure (IV) gewinnen. Zur Ueberführung der Dimethylharnsäure in das mit dem Theophyllin (V) identische Dimethylxanthin, wird dieselbe durch PCl^5 zunächst in Chlortheophyllin verwandelt (vergl. S. 1586), aus welchem sich durch Reduction mit Jodwasserstoff Theophyllin, bezüglich durch weitere Methylirung (s. oben) Coffeïn erhalten lässt:



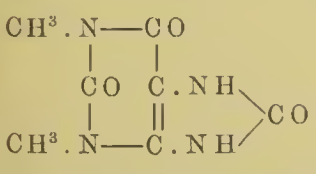
I.



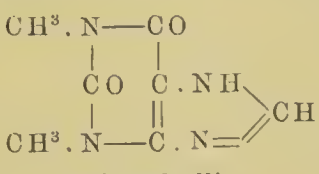
II.



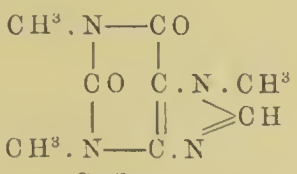
III.



IV. Dimethylharnsäure



V. Theophyllin



Coffeïn.

Aehnlich wie sich die Dimethylharnsäure in Theophyllin verwandeln

lässt, lässt sich die Trimethylharnsäure, welche aus Dimethylalloxan dargestellt werden kann, direct in Coffeïn überführen (E. Fischer).

Das Coffeïn kann auf Grund dieser Bildungsweisen als Methyltheobromin, bezüglich, da das Theobromin als Dimethylxanthin: $C^5H^2(CH^3)^2N^4O^2$ (siehe S. 1585), anzusehen ist, auch als Trimethylxanthin: $C^5H(CH^3)^3N^4O^2$, aufgefasst werden.

Vom thierischen Organismus werden grössere Dosen von Coffeïn zum Theil unverändert, zum Theil als Methylxanthine (s. S. 799) durch den Harn wieder abgeschieden.

Eigenschaften. Das Coffeïn scheidet sich aus seinen Lösungen in weissen, langen, biegsamen, seidenglänzenden Nadeln aus, welche 1 Mol. Krystallwasser enthalten. Beim Liegen an der Luft verliert es einen Theil seines Krystallwassergehaltes; bei 100° wird es wasserfrei. Es schmilzt bei 230,5° C., beginnt jedoch schon bei Temperaturen, die wenig über 100° C. liegen, in geringer Menge sich zu verflüchtigen und bereits bei 180° in farblosen Nadeln zu sublimiren. Es siedet bei 384° C. unter theilweiser Zersetzung. Sein Dampf ist ungefärbt. Bei 15° C. löst es sich in circa 80 Thln. Wasser zu einer wenig bitter schmeckenden, neutral reagirenden, optisch inactiven Flüssigkeit. In kochendem Wasser ist das Coffeïn sehr leicht (1 : 2) löslich; die heiss gesättigte wässerige Lösung erstarrt beim Erkalten zu einem Krystallbrei. An Alkohol von 90 bis 91 Proc. erfordert es bei gewöhnlicher Temperatur etwa 50 Thle., an Aether von 0,720 specif. Gewicht 1300 Thle., an Chloroform 9 Thle., an Essigäther 87,5 Thle. zur Lösung. In absolutem Alkohol, Schwefelkohlenstoff, Benzol und Petroleumäther ist es nur wenig löslich.

Concentrirte Schwefelsäure und Salpetersäure lösen bei gewöhnlicher Temperatur das Coffeïn ohne Färbung auf. Kocht man das Coffeïn mit der drei- bis vierfachen Menge starker Salpetersäure, so wird es unter Entwickelung rother Dämpfe zersetzt; dampft man die hierbei resultirende gelbe Flüssigkeit vorsichtig zur Trockne ein, so verbleibt ein rothgelber Rückstand, welcher in Folge seines Gehaltes an Amalinsäure (s. unten) bei der Berührung mit Ammoniak eine schön purpurrothe Farbe annimmt. Wird das Coffeïn mit Salpetersäure so lange gekocht, bis eine Probe der Flüssigkeit beim Verdampfen einen weissen, sich mit Ammoniak nicht mehr roth färbenden Rückstand liefert, so scheidet sich aus der genügend concentrirten Lösung Cholestrophan: $C^3(CH^3)^2N^2O^3$, aus; die Mutterlauge enthält die Nitrate des Ammoniums und Methylamins. In reichlicherer Menge wird das Cholestrophan neben Kohlensäureanhydrid, Ammoniak und Methylamin gebildet, wenn das Coffeïn mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure der Oxydation unterworfen wird (Maly, E. Schmidt):

$$C^8H^{10}N^4O^2 + 3O + 2H^2O = C^3(CH^3)^2N^2O^3 + 2CO^2 + NH^3 + NH^2.CH^3.$$

Das Cholestrophan oder die Dimethylparabansäure: $C^3(CH^3)^2N^2O^3$, bildet breite, farblose, silberglänzende, bei 145 bis 146° C. schmelzende Blätter, welche sich in 53,4 Thln. Wasser von 20° C., sehr leicht in kochendem Wasser, Alkohol und Aether lösen. Schon bei 100° sublimirt das Cholestrophan ohne Zersetzung. Beim Erwärmen mit Aetzalkalien oder Alkalicarbonaten zerfällt es in Oxalsäure und in Dimethylharnstoff.

Durch elektrolytische Reduction in stark schwefelsaurer Lösung geht das Coffeïn in Desoxycoffeïn: $C^8H^{12}N^4O + H^2O$, über. Dasselbe scheidet sich aus Wasser in körnigen, bei 118° C. schmelzenden Krystallen aus; aus Essigäther krystallisirt es in wasserfreien, bei 147 bis 148° C. schmelzenden Nadeln. Das Desoxycoffeïn ist in Wasser, Alkohol und Chloroform leicht

löslich. Mit Säuren verbindet es sich zu Salzen. Giebt die Amalinsäurereaction (J. Tafel, Baillie).

Wird Coffeïn sechs Stunden lang mit rauchender Salzsäure auf 240° C. erhitzt, so zerfällt es in Kohlensäureanhydrid, Ammoniak, Methylamin, Ameisensäure und Sarkosin: $C^3H^7NO^2$ (s. S. 412) — E. Schmidt —:

$$C^8H^{10}N^4O^2 + 6H^2O = 2CO^2 + NH^3 + 2NH^2.CH^3 + CH^2O^2 + C^3H^7NO^2.$$

Leitet man in einen auf 50° C. erwärmten dicken, wässerigen Brei von Coffeïn Chlorgas ein, so wird anfänglich Chlorcoffeïn: $C^8H^9ClN^4O^2$, später, neben Methylamin und Chlorcyan, Amalinsäure: $C^{12}H^{14}N^4O^8$, und endlich Cholestrophan: $C^3(CH^3)^2N^2O^3$, gebildet. Dampft man die Lösung des Reactionsproductes ein, so scheidet sich zunächst die Amalinsäure, später das Chlorcoffeïn und schliesslich das Cholestrophan ab (Rochleder, Maly, E. Fischer).

Die Amalinsäure oder das Tetramethylalloxantin: $C^{12}H^{14}N^4O^8$ oder $C^8(CH^3)^4N^4O^7 + H^2O$, durch Abdampfen der durch Einwirkung von Chlor auf Coffeïn gewonnenen Lösung, Auskochen des Rückstandes mit absolutem Alkohol und Umkrystallisiren des Ungelösten aus siedendem Wasser dargestellt, bildet farblose, an der Luft sich leicht roth färbende Krystalle, welche schwer löslich in Wasser, unlöslich in absolutem Alkohol sind. Bei Berührung mit Ammoniak nimmt die Amalinsäure eine purpurrothe, beim Befeuchten mit ätzenden Alkalien eine blaue Farbe an. Mit Eisenoxydulsalz und ätzenden Alkalien färbt sie sich indigblau. Sie färbt, ähnlich wie das Alloxantin (s. S. 744), die Haut roth. Beim anhaltenden Kochen mit Wasser wird die Amalinsäure in Kohlensäureanhydrid und Dimethyloxamid: $C^2O^2(NH.CH^3)^2$, verwandelt. Bei der trockenen Destillation liefert die Amalinsäure unter anderen Producten Desoxyamalinsäure: $C^6H^7N^2O^3$.

Auf der Bildung von Amalinsäure beruht auch die folgende, zur Erkennung des Coffeïns gewöhnlich verwendete Reaction: Coffeïn, mit etwa der zehnfachen Menge officinellen Chlorwassers übergossen und damit derartig im Wasserbade erwärmt, dass die Flüssigkeit allmählich verdunstet, hinterlässt einen rothbraunen Rückstand, welcher bei Berührung mit wenig Ammoniak (vergl. S. 1587) eine schön purpurviolette Färbung annimmt.

Fügt man bei 50° C. zu mit Salzsäure versetztem Coffeïn (5 g) allmählich so viel Kaliumchlorat (1,9 g), dass die Menge des wirksamen Chlors 2 Atomen Sauerstoff äquivalent ist, so wird Dimethylalloxan: $C^4(CH^3)^2N^2O^4 + 2H^2O$, und Apocoffeïn: $C^7H^7N^3O^5$, gebildet (E. Fischer).

Das Dimethylalloxan: $C^4(CH^3)^2N^2O^4 + 2H^2O$, krystallisirt in farblosen verwitternden Tafeln, welche leicht löslich in Wasser, schwerer löslich in Alkohol und in Aether sind. Seine Lösung färbt die Haut, ebenso Holz und Leinwand roth. Mit Eisenoxydulsulfat und wenig Ammoniak liefert es eine indigblaue Färbung. Schon bei 100° C. wird es unter Braunfärbung zersetzt. Schwefelwasserstoff führt es in wässeriger Lösung, unter Abscheidung von Schwefel, in Amalinsäure über.

Das Apocoffeïn: $C^7H^7N^3O^5$, bildet prismatische, bei 147 bis 148° C. schmelzende Krystalle, welche leicht in heissem Wasser, Alkohol und Chloroform löslich sind. Beim Kochen mit Wasser geht es unter Abspaltung von Kohlensäureanhydrid in das leicht lösliche Hypocoffeïn: $C^6H^7N^3O^3$, über, eine schwache Säure, welche sich in farblosen, bei 181° C. schmelzenden Krystallen abscheidet; durch längeres Kochen ihrer Lösung wird sie in Caffursäure: $C^6H^9N^3O^4$, verwandelt. Letztere Verbindung bildet farblose, bei 210 bis 220° C. schmelzende, tafelförmige Krystalle, die durch Kochen mit Bleiessig in Mesoxalsäure: $C^3H^4O^5$, Methylamin: $NH^2.CH^3$, und Methyl-

harnstoff: $C^2H^6N^2O$, gespalten werden. Durch Erhitzen mit Wasser auf 150° C. oder beim gelinden Erwärmen mit Barytwasser geht das Hypocoffeïn in Caffolin: $C^5H^9N^3O^2$, über, welches aus Wasser in langen, bei 194 bis 196° C. schmelzenden Nadeln krystallisirt. Das Coffolin verbindet sich nicht mit Säuren, sondern nur mit Basen (E. Fischer).

Wird Coffeïn (10 g) mit trockenem Brom (50 g) zusammengebracht, so entsteht zunächst ein Additionsproduct: $C^8H^{10}N^4O^2Br^2$. Destillirt man nach 12stündiger Einwirkung das überschüssige Brom ab und erhitzt den Rückstand allmählich auf 150° C., so resultirt Monobromcoffeïn: $C^8H^9BrN^4O^2$, als eine weisse, krystallinische, bei 206° C. schmelzende Masse, welche schwer löslich in Wasser und Alkohol, aber ziemlich leicht löslich in heisser Essigsäure und Salzsäure ist. Durch Erhitzen des Monobromcoffeïns mit der zehnfachen Menge alkoholischen Ammoniaks auf 130° C. wird Amidocoffeïn: $C^8H^9(NH^2)N^4O^2$, gebildet. Feine, in Wasser und Alkohol schwer lösliche, oberhalb 360° schmelzende, sublimirbare Krystalle (E. Fischer). Setzt man eine mit Jodwasserstoffsäure stark angesäuerte Lösung von Coffeïn in verdünntem Alkohol einige Zeit lang der Einwirkung des Sonnenlichtes aus, so scheiden sich allmählich grüne, metallisch glänzende Prismen von jodwasserstoffsaurem Jodcoffeïn: $C^8H^{10}N^4O^2J^2$, $HJ + 1\frac{1}{2}H^2O$, aus. Jodmethyl führt das Coffeïn in das gut in triklinen Tafeln krystallisirende Coffeïnmethyljodid: $C^8H^{10}N^4O^2.CH^3J + H^2O$, über, wenn es mit der entwässerten Base einige Stunden auf 130° C. erhitzt wird. Durch Erhitzen auf 190° C. zerfällt das Coffeïnmethyljodid in seine Componenten: CH^3J und $C^8H^{10}N^4O^2$. Durch feuchtes Silberoxyd wird es in Coffeïnmethylhydroxyd: $C^8H^{10}N^4O^2.CH^3.OH + H^2O$, übergeführt, welches beim Eindampfen seiner wässerigen Lösung zu einer strahlig-krystallinischen, in Wasser, Alkohol und Chloroform sehr leicht löslichen, in Aether und Petroleumäther fast unlöslichen Masse erstarrt. Durch Umkrystallisiren aus Chloroform und Aether geht das Coffeïnmethylhydroxyd in feine Nadeln über, die wasserhaltig bei 90 bis 91° C., wasserfrei bei 137 bis 138° C. schmelzen (E. Schmidt).

Kocht man das Coffeïn längere Zeit mit einer concentrirten Lösung von Barythydrat, so scheidet sich Baryumcarbonat aus und wird Coffeïdin: $C^7H^{12}N^4O$, welches in Lösung bleibt, gebildet (Strecker):

$$C^8H^{10}N^4O^2 + Ba(OH)^2 = BaCO^3 + C^7H^{12}N^4O.$$

Nach Entfernung des überschüssigen Baryts mittelst verdünnter Schwefelsäure scheidet sich bei genügender Concentration, besonders auf Zusatz von Alkohol, das Sulfat der neuen Base: $C^7H^{12}N^4O$, H^2SO^4, in farblosen, nadelförmigen Krystallen aus. Aus der concentrirten wässerigen Lösung des Coffeïdinsulfats wird durch festes Aetzkali das freie Coffeïdin nur zum Theil, und zwar in öligen Tropfen, ausgeschieden; ein anderer Theil davon verbleibt in der wässerigen Lösung, der er durch Ausschütteln mit Chloroform entzogen werden kann.

Das Coffeïdin: $C^7H^{12}N^4O$, bildet anfänglich eine ölige, neutral reagirende, leicht zersetzbare Flüssigkeit, welche jedoch allmählich zu einer seidenglänzenden, strahlig-krystallinischen Masse erstarrt. Es ist leicht löslich in Wasser und Alkohol, löslich in Chloroform, schwer löslich in Aether. Mit Säuren verbindet es sich zu Salzen, die zum Theil gut krystallisiren. Wird es anhaltend mit Barythydratlösung gekocht, so wird es schliesslich vollständig in Kohlensäureanhydrid, Ammoniak, Methylamin, Ameisensäure und Sarkosin (s. S. 412) zerlegt.

Beim Erhitzen mit Aetzkali in alkoholischer Lösung wird das Coffeïn ebenfalls in Coffeïdin verwandelt; wird es dagegen mit Aetzkali geschmolzen oder mit Natronkalk erhitzt, so findet unter Entwickelung von Ammoniak

und Methylamin tiefer greifende Zersetzung statt. Lässt man das mit Wasser angerührte Coffeïn mit starker Kalilauge bei 30° C. so lange stehen, bis die Mischung klar geworden ist und säuert dann dieselbe durch Essigsäure an, so scheidet sich auf Zusatz von Kupferacetat (ein Ueberschuss ist zu vermeiden) ein blauer Niederschlag von coffeïdincarbonsaurem Kupfer: $(C^8H^{11}N^4O^3)^2Cu$, aus. Durch Zerlegen mit H^2S und Eindampfen der filtrirten Lösung wird die Coffeïdincarbonsäure: $C^8H^{12}N^4O^3$, als eine sauer reagirende, in Wasser und in Alkohol leicht lösliche, wenig krystallinische Masse erhalten. Durch Kochen mit Wasser zerfällt die Coffeïdincarbonsäure in CO^2 und Coffeïdin. Auch bei der Einwirkung von Barytwasser auf Coffeïdin (s. oben) wird Coffeïdincarbonsäure intermediär gebildet (Maly, Andreasch).

Von den allgemeinen Alkaloidreagentien wird das Coffeïn in verdünnter, angesäuerter Lösung (1 : 1000) nur durch Phosphomolybdänsäure, Phosphowolframsäure (namentlich bei Gegenwart von freier Schwefelsäure), Gerbsäure (ein Ueberschuss des Reagens löst den Niederschlag wieder auf) und Wismuthjodid-Jodkalium gefällt. Quecksilberjodid-Jodkalium, Jod-Jodkalium, Platinchlorid und Goldchlorid bewirken nur in concentrirter Coffeïnlösung eine Fällung. Chloroform, Benzol und Amylalkohol nehmen das Coffeïn aus saurer Lösung vollständig auf, wenn sie wiederholt damit geschüttelt werden, während es durch Petroleumäther weder der sauren noch der alkalischen Lösung entzogen wird.

Anwendung. Das Coffeïn findet wegen seiner anregenden und belebenden Wirkung, die es auf das Nervensystem ausübt, arzneiliche Anwendung.

Prüfung. Die Reinheit des Coffeïns ergiebt sich zunächst durch das Aeussere — es bilde lange, weisse, seidenglänzende, verfilzte Nadeln — und durch die vollständige Flüchtigkeit. In der zehnfachen Menge kochenden Wassers löse es sich zu einer klaren, farblosen, neutral reagirenden Flüssigkeit auf, die auch auf Zusatz von Ammoniak keine Färbung erleide. Auch beim Durchfeuchten mit concentrirter Schwefelsäure und mit concentrirter Salpetersäure erleide es keine Färbung: fremde Alkaloide, Salicin, Zucker etc.

Zur quantitativen Bestimmung des Coffeïns im Kaffee und im Thee übergiesse man 6 g getrockneter Theeblätter, bezw. 6 g gepulverten Kaffees (s. unten) mit 120 g Chloroform, füge nach einigen Minuten 6 ccm Ammoniakflüssigkeit von 10 Proc. zu und schüttele die Mischung während drei Stunden wiederholt kräftig um. Nachdem sich das Chloroform beim ruhigen Stehen vollkommen geklärt hat, filtrire man 100 g davon durch ein trockenes Filter in ein Kölbchen und destillire dasselbe vollständig ab. Den Destillationsrückstand übergiesse man mit 3 bis 4 ccm absoluten Alkohols, verdampfe zur Entfernung des Chloroforms zur Trockne, löse alsdann das Rohcoffeïn bei gelinder Wärme in einem Gemisch aus 3 ccm Alkohol und 7 ccm Wasser, füge der Lösung noch 20 ccm Wasser zu und schüttele, bis sich das Chlorophyll etc. zusammengeballt hat. Hierauf filtrire man die Lösung durch ein kleines, mit Wasser befeuchtetes Filter in ein dünnwandiges, gewogenes Schälchen, wasche Kölbchen und Filter mit Wasser nach, verdampfe zur Trockne, trockene den 5 g Thee oder Kaffee entsprechenden Rückstand noch kurze Zeit bei 100° C. und wäge ihn nach dem Erkalten im Exsiccator (C. Keller).

Der zur Coffeïnbestimmung zu verwendende Thee ist zuvor bei 100° C. zu trocknen, die in demselben ermittelte Coffeïnmenge daher unter Berücksichtigung der in dem ursprünglichen Untersuchungsmaterial enthaltenen Feuchtigkeitsmenge noch auf ursprüngliche, lufttrockene Substanz zu berechnen. Der gebrannte Kaffee kann nach dem Zerreiben direct im luft-

trockenen Zustande zur Coffeïnbestimmung verwendet werden, wogegen die naturellen Kaffeebohnen behufs sorgfältiger Zerkleinerung zuvor schwach zu rösten sind. Der Röstverlust ist bei der Berechnung des ermittelten Coffeïngehaltes auf das naturelle, ursprüngliche Material naturgemäss mit zu berücksichtigen.

Zur quantitativen Bestimmung des Coffeïns in Colanusspulver und Colapräparaten kann ebenfalls das Verfahren von Keller (s. oben) dienen.

Zum qualitativen Nachweis des Coffeïns dient sein Verhalten gegen Chlorwasser und Ammoniak (s. oben).

Zur Bestimmung des Theobromins in der Cacaomasse[1]), bezüglich in der Chocolade, findet am geeignetsten der Rückstand Verwendung, welcher nach der Bestimmung des Fettgehaltes durch Extrahiren mittelst Aether oder Petroleumäther (vergl. S. 655) verbleibt. In das hierdurch extrahirte Cacaofett gehen nur sehr geringe Mengen von Theobromin hinein.

Der nach der vollständigen Extraction des Fettes mit Aether oder Petroleumäther (unter Anwendung von 10 g Cacaomasse oder 20 g Chocolade)

---

[1]) Die Durchschnittszusammensetzung der Cacaomasse ist in Procenten: Wasser 3,6; Fett 48 bis 50; stickstoffhaltige Substanz 12,0; Theobromin 1,6; stickstofffreie Stoffe 26,5; Holzfaser 3,7; Asche 3,5 Proc. Der sogenannte entölte Cacao enthält 3,6 Proc. Wasser, 25 bis 28 Proc. Fett, 2,2 Proc. Theobromin, 35,5 bis 38,5 Proc. stickstofffreie Substanzen, 16,5 Proc. stickstoffhaltige Substanzen, 5 Proc. Cellulose, 5 Proc. Asche. Der durch Alkalicarbonat oder Magnesia löslich gemachte holländische Cacao enthält sogar 8 Proc. Asche.

Die Bestimmung des Wassergehaltes geschieht durch Austrocknen einer genau abgewogenen Menge Cacaomasse (etwa 5 g), der man zur Auflockerung das doppelte Gewicht Sand zusetzen kann, bei 70 bis 80° C. Ueber die Bestimmung des Fettgehaltes, zu welcher auch die zur Wasserbestimmung verwendete Probe dienen kann, s. S. 655, über die der Holzfaser S. 834. Von dem abgeschiedenen Cacaofett pflegt auch der Schmelzpunkt, nach 24stündigem Liegenlassen des Capillarrohres, vergl. S. 624, bestimmt zu werden: 31 bis 33° C.

Bei der Untersuchung der Chocolade pflegen gewöhnlich Bestimmungen des Gehaltes an Wasser, Fett, Zucker, fettfreier Cacaomasse und an Asche, sowie eine qualitative Prüfung des Fettes auf seine Reinheit und eine mikroskopische Untersuchung der entfetteten Cacaomasse vorgenommen zu werden. Ueber die Bestimmung des Zuckergehaltes s. S. 916. Zur annähernden Bestimmung desselben kocht man die entfettete, fein zerriebene Chocolade wiederholt mit Alkohol von 50 Proc. aus, verdampft die filtrirten Auszüge in einem gewogenen Schälchen zur Trockne und wägt den gewöhnlich etwas rothbraun gefärbten Rückstand, nachdem er zuvor noch bei 100° C. bis zum constanten Gewicht getrocknet war. Die von Fett und von Zucker befreite Masse wird alsdann ebenfalls getrocknet, gewogen und als fettfreie Cacaomasse in Rechnung gebracht. Bei sorgfältiger Arbeit müssen sich die für den Gehalt an Wasser, Fett, Zucker und Cacaomasse ermittelten Procentzahlen zu 100 Gewthln. ergänzen. Da reine Cacaomasse im Durchschnitt nahezu 50 Proc. Fett enthält, so muss bei reiner, normaler Chocolade der Fettgehalt nahezu gleich sein der ermittelten Menge an fettfreier Cacaomasse, bezüglich dem halben Gewicht von Chocolade minus Zuckergehalt. Zur Aschenbestimmung dient die von Fett und Zucker befreite Cacaomasse; die Aschenmenge übersteige 2 Proc. nicht. Zusätze von Mehl, Cichorien, Eicheln, Cacaoschalen etc. sind unter Benutzung von Vergleichsobjecten durch eine mikroskopische Prüfung der fett- und zuckerfreien Cacaomasse nachzuweisen. Die Cacaoschalen kennzeichnen sich durch die korkzieherartigen Spiralgefässe, welche sich in grosser Anzahl in den Geweben finden. Den billigen Chocoladen ist häufig Cacaofett zugesetzt.

verbliebene Rückstand werde zur Ermittelung des Theobromingehaltes dreimal mit je 100 ccm 80procentigen, mit verdünnter Schwefelsäure schwach angesäuerten Alkohols ausgekocht, der Alkohol alsdann von den Auszügen abdestillirt, der Rückstand mit überschüssiger gebrannter Magnesia zur Trockne verdampft und aus der trockenen Masse (M) das Theobromin durch sechsstündige Extraction mit Chloroform im Soxhlet'schen Extractionsapparate isolirt. Die zur Aufnahme der zu extrahirenden Masse dienende, nach Art einer Arzneiflaschentectur zusammengefaltete Papierhülse ist mit einem losen Wattepfropfen zu bedecken und mit einem passenden Stein oder einer Münze zu beschweren, um ein Aufsteigen derselben im Extractionsapparat zu verhindern. Der nach dem Abdestilliren des Chloroforms verbleibende Rückstand ist bei 100° C. zu trocknen und als Theobromin zu wägen. Sollte das restirende Theobromin noch geringe Mengen von Fett enthalten, so kann letzteres leicht durch Ausziehen mit Petroleumäther, worin das Theobromin so gut wie unlöslich ist, entfernt werden. Die kleinen Mengen von Coffeïn, welche im Cacao enthalten sind, gelangen bei der obigen, den praktischen Verhältnissen genügenden Bestimmung mit als Theobromin zur Wägung. Eine Trennung von Theobromin und Coffeïn lässt sich nöthigenfalls durch Kohlenstofftetrachlorid: CCl^4, welches bei gewöhnlicher Temperatur das Coffeïn löst, nicht dagegen das Theobromin, bewirken (Hilger).

Das in das Cacaofett hineingegangene Theobromin kann demselben nöthigenfalls durch Erwärmen mit der 30fachen Menge Wasser, welches mit Schwefelsäure angesäuert ist, entzogen werden. Die nach dem Erstarren des Fettes filtrirte Lösung ist alsdann mit überschüssiger *Magnesia usta* einzudampfen und der Rückstand mit (M), zur Extraction mit Chloroform, zu vereinigen.

Methoxycoffeïn: $C^8H^9(O.CH^3)N^4O^2$, entsprechend dem Aethoxycoffeïn dargestellt, bildet farblose, bei 174° C. schmelzende Nadeln.

Aethoxycoffeïn: $C^8H^9(O.C^2H^5)N^4O^2$, wird dargestellt, indem man 3 Thle. Monobromcoffeïn (s. S. 1594) mit 10 Thln. Aethylalkohol und 2 Thln. Kalihydrat kocht, bis alles Bromcoffeïn gelöst ist, und dann siedend heiss filtrirt. Beim Abkühlen des Filtrats scheidet sich Aethoxycoffeïn in Nadeln aus, die durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser oder aus verdünntem Alkohol leicht gereinigt werden können. Es bildet farblose, bei 140° C. schmelzende, fast unzersetzt flüchtige Nadeln, die schwer in kaltem Wasser, Alkohol und Aether, leicht in siedendem Alkohol löslich sind. Beim Erwärmen mit Salzsäure wird es in Chloräthyl und Oxycoffeïn: $C^8H^{10}N^4O^3$ (Trimethylharnsäure), verwandelt. Letzteres bildet feine, gegen 345° C. schmelzende Nadeln, die sehr wenig in kaltem Wasser, Alkohol und Aether löslich sind. Suspendirt man 10 Thle. Oxycoffeïn in 50 Thln. absoluten Alkohols und setzt unter starkem Abkühlen 12 bis 15 Thle. Brom zu, so wird Diäthoxy-Oxycoffeïn: $C^8H^{10}N^4O^3(O.C^2H^5)^2$, gebildet. Trikline, bei 195 bis 205° C. schmelzende Prismen, die schwer in kaltem Wasser, Alkohol und Aether löslich sind (E. Fischer).

Phenoxycoffeïn: $C^8H^9(O.C^6H^5)N^4O^2$, wird entsprechend dem Aethoxycoffeïn aus Phenolnatrium und Bromcoffeïn dargestellt.

Salze des Coffeïns.

Das Coffeïn verbindet sich mit stärkeren Säuren zu wohl charakterisirten, meist gut krystallisirenden, sauer reagirenden Salzen. Die Beständigkeit derselben ist jedoch nur eine geringe; schon beim Zusammenbringen

mit Wasser oder mit Alkohol findet eine theilweise, meist sogar eine vollständige Zersetzung in Säure und Base statt. Eine Ausnahme macht hiervon das Coffeïnoxalat: $(C^8H^{10}N^4O^2)^2C^2H^2O^4$, welches aus Wasser ohne Zersetzung umkrystallisirt werden kann (Leipen). Die gleiche Veränderung erleiden die Salze flüchtiger Säuren beim Erhitzen auf 100° C. Zur Darstellung dieser Verbindungen löst man das Coffeïn unter Anwendung von mässiger Wärme in den betreffenden concentrirten Säuren auf und überlässt die erzielten Lösungen dann der Krystallisation. Meist scheiden sich die gebildeten Salze schon beim Abkühlen ihrer Lösungen in Krystallen aus, wenn nicht, so tritt die Krystallisation ein bei der Aufbewahrung der Lösungen über Chlorcalcium und Aetzkalk. Aus den Lösungen in verdünnten Säuren scheidet sich das Coffeïn unverändert wieder aus (E. Schmidt).

Coffeïnhydrochlorid: $C^8H^{10}N^4O^2$, $HCl + 2H^2O$, bildet farblose, durchsichtige, wohl ausgebildete, prismatische Krystalle, welche schon beim Aufbewahren an der Luft in Folge einer theilweisen Zersetzung trübe und undurchsichtig werden. Bei 100° C. findet vollständige Zersetzung statt; der verbleibende Rückstand besteht somit aus reinem Coffeïn. Mit Goldchlorid verbindet es sich zu dem in Wasser ziemlich schwer löslichen Doppelsalz: $C^8H^{10}N^4O^2$, $HCl + AuCl^3 + 2H^2O$, welches sich beim Erkalten heiss gemischter, verdünnter Lösungen von Coffeïn und Goldchlorid in verdünnter Salzsäure in glänzenden, gelben Nadeln oder Blättchen abscheidet. Das Platindoppelsalz: $(C^8H^{10}N^4O^2, HCl)^2 + PtCl^4$, bildet kleine, nadelförmige, häufig zu Warzen gruppirte Krystalle.

Coffeïnhydrobromid: $C^8H^{10}N^4O^2$, $HBr + 2H^2O$, scheidet sich in farblosen, durchsichtigen Krystallen aus, welche etwas luftbeständiger sind, als die des Hydrochlorids. Aus der Lösung des Coffeïns in sehr concentrirter Bromwasserstoffsäure scheidet sich beim Stehen derselben über Aetzkalk ein saures, wenig beständiges Salz aus.

Coffeïnnitrat: $C^8H^{10}N^4O^2$, HNO^3, resultirt in farblosen, tafelförmigen Krystallen beim freiwilligen Verdunsten einer Lösung von Coffeïn in starker Salpetersäure.

Coffeïnsulfat: $C^8H^{10}N^4O^2$, H^2SO^4, scheidet sich aus heisser alkoholischer Coffeïnlösung (1 : 10), die mit Schwefelsäure bis zur stark sauren Reaction versetzt ist, beim Erkalten allmählich in farblosen, zu Rosetten gruppirten, durchsichtigen Nadeln ab, welche bei längerer Aufbewahrung undurchsichtig werden.

Coffeïnacetat: $C^8H^{10}N^4O^2$, $2C^2H^4O^2$, scheidet sich aus der Lösung des Coffeïns in heissem Eisessig beim Erkalten in feinen, weissen Nadeln aus, die beim Liegen an der Luft ihren Gehalt an Essigsäure rasch verlieren. Coffeïnvalerianat, bereitet durch Lösen von Coffeïn in heisser, reiner Valeriansäure, bildet feine, weisse, nach Valeriansäure riechende Nadeln von wechselnder Zusammensetzung, welche beim Liegen an der Luft, sowie bei Berührung mit Wasser, Alkohol und Aether zersetzt werden. Das *Coffeïnum valerianicum* des Handels besteht häufig nur aus reinem, etwas nach Valeriansäure riechendem Coffeïn. Auch das Coffeïnsalicylat und das Coffeïncitrat des Handels sind bisweilen nur Gemenge von Coffeïn mit den betreffenden Säuren. Ein wirkliches Coffeïncitrat: $C^8H^{10}N^4O^2$, $C^6H^8O^7$, wird als eine weisse, krystallinische Masse erhalten beim freiwilligen Verdunstenlassen einer Lösung von je 5 Thln. Coffeïn und Citronensäure in 10 Thln. Wasser.

Mit Silbernitrat ($C^8H^{10}N^4O^2$, $AgNO^3$) und mit Quecksilberchlorid ($C^8H^{10}N^4O^2$, $HgCl^2$) verbindet sich das Coffeïn zu krystallisirbaren Doppel-

salzen. Dieselben werden gebildet beim Vermischen der wässerigen Lösung des Coffeïns mit der des Silbernitrats, bezüglich des Quecksilberchlorids. Aehnliche Verbindungen liefert es auch mit Quecksilberbromid und Quecksilbercyanid: $C^8H^{10}N^4O^2$, $HgBr^2$ und $C^8H^{10}N^4O^2$, $Hg(CN)^2$.

Chloral-Coffeïn wird durch Zusammenbringen von 212 Thln. Coffeïn und 165,5 Thln. Chloralhydrat in concentrirter wässeriger oder alkoholischer Lösung und Verdunsten des klaren Liquidums bei mässiger Wärme erhalten. Farblose, glänzende Blättchen, die in Wasser leicht löslich sind (Schering).

Doppelsalze des Coffeïns. Das Coffeïn verbindet sich mit Bromnatrium, sowie mit den Natriumsalzen der Citronensäure, Benzoësäure, Salicylsäure und Zimmtsäure zu amorphen, in Wasser sehr leicht löslichen Doppelsalzen. Dieselben werden dargestellt durch Auflösen von Coffeïn in der berechneten, erwärmten, concentrirten Salzlösung und Eintrocknen der hierdurch erzielten Lösung bei mässiger Wärme.

Coffeïn-Natriumbenzoat, durch Eindampfen einer Lösung von 50 Thln. Coffeïn und 60 Thln. Natriumbenzoat in 20 Thln. Wasser zu erhalten, bildet eine weisse, amorphe, in 2 Thln. Wasser und in 50 Thln. Alkohol von 90 Proc. lösliche Masse von aromatisch-bitterem Geschmack. Die wässerige Lösung des Präparates giebt mit Eisenchlorid einen rothbraunen Niederschlag. Das Präparat enthalte 45 Proc. Coffeïu: $C^8H^{10}N^4O^2 + H^2O$, bezw. 41,8 Proc. $C^8H^{10}N^4O^2$.

Coffeïn-Natriumsalicylat ist obigem Präparat sehr ähnlich. Dasselbe ist durch Eindampfen einer Lösung von 50 Thln. Coffeïn und 60 Thln. Natriumsalicylat in 200 Thln. Wasser darzustellen. Eisenchloridlösung ruft in der wässerigen Lösung eine violette Färbung hervor. Das Präparat enthalte 45 Proc. Coffeïn: $C^8H^{10}N^4O^2 + H^2O$, bezw. 41,8 Proc. $C^8H^{10}N^4O^2$.

Um in dem Coffeïn-Natriumbenzoat und -salicylat, die zum arzneilichen Gebrauch empfohlen sind, den Gehalt an Coffeïn zu bestimmen, koche man 1 g davon wiederholt mit Chloroform aus, lasse die filtrirten Auszüge in einem dünnwandigen, gewogenen Kölbchen oder Becherglase verdunsten und trockene den Rückstand kurze Zeit bei 100° C. Derselbe betrage mindestens 0,4 g.

Coffeïn-Natriumcitrat wird mit 52 Proc. Coffeïn, Coffeïn-Ammoniumcitrat mit 54 Proc. Coffeïn, Coffeïn-Natriumcinnamylat mit 62 Proc. Coffeïn und Coffeïn-Bromnatrium mit 52 Proc. Coffeïn in den Handel gebracht.

Coffeïnsulfosaures Natrium: $C^8H^9N^4O^2.SO^3Na$, wird unter der Bezeichnung Symphorol, Symphorol-Na, Nasrol arzneilich empfohlen. Zur Darstellung desselben werden 100 Thle. Chlorcoffeïn: $C^8H^9ClN^4O^2$, oder eine entsprechende Menge Bromcoffeïn: $C^8H^9BrN^4O^2$, mit 75 Thln. wasserfreien Natriumsulfits: Na^2SO^3, und 1000 Thln. Wasser acht Stunden lang im Autoclaven auf 150° C. erhitzt. Beim Erkalten scheidet sich das coffeïnsulfosaure Natrium vermöge seiner geringen Löslichkeit in kaltem Wasser fast vollständig als ein weisses, krystallinisches, bitter schmeckendes Pulver ab (Höchster Farbwerke).

Die dem coffeïnsulfosauren Natrium entsprechende Lithium- und Strontiumverbindung wird als Symphorol-Li, bezüglich Symphorol-Sr bezeichnet.

Ueber Jodol-Coffeïn s. S. 1338, über Migränin S. 1353.

Aethyltheobromin: $C^7H^7(C^2H^5)N^4O^2$, entsprechend dem Coffeïn (siehe S. 1591) durch Erhitzen gleicher Molecüle Theobromin, Kalihydrat und Jodäthyl in alkoholischer Lösung dargestellt, bildet farblose, dem Coffeïn ähnliche

bei 165° C. schmelzende Nadeln. Propyltheobromin: $C^7H^7(C^3H^7)N^4O^2$, krystallisirt in farblosen, bei 136° C. schmelzenden Nadeln. Isobutyltheobromin: $C^7H^7(C^4H^9)N^4O^2$, bildet weisse, warzenförmige, bei 130° C. schmelzende Krystalle (v. d. Slooten).

Coffearin: $C^{14}H^{16}N^2O^4$, ist in den Mutterlaugen von der Coffeïndarstellung aus Kaffee enthalten. Zur Gewinnung desselben sind diese Mutterlaugen durch Ausschütteln mit Chloroform von Coffeïn zu befreien, dann mit Wasser zu verdünnen, mit Thierkohle zu entfärben und mit Wismuthjodid-Jodkalium auszufällen. Der erzielte Niederschlag ist hierauf auszuwaschen, mit H^2S zu zerlegen, das Filtrat von H^2S zu befreien, mit Bleiweiss zu erwärmen und nach abermaliger Filtration von Neuem mit Wismuthjodid-Jodkalium zu fällen. Letzterer Niederschlag ist alsdann wiederum mit H^2S zu zerlegen, das Filtrat von H^2S zu befreien, mit Silberoxyd, zur Entfernung des Jods, zu digeriren und schliesslich durch Eindampfen mit Salzsäure das krystallisirbare Coffearinhydrochlorid: $C^{14}H^{16}N^2O^4$, $HCl + H^2O$, darzustellen. Das durch Silberoxyd aus diesem Hydrochlorid freigemachte Coffearin bildet eine farblose, hygroskopische, in Wasser und verdünntem Alkohol sehr leicht lösliche, schwach alkalisch reagirende Masse, welche bei 140° C. schmilzt. Das Coffearin zeigt nicht die Amalinsäurereaction (siehe S. 1593), wird aber durch die allgemeinen Alkaloidreagentien gefällt (Palladius). Das Coffearin ist vielleicht identisch mit dem Trigonellin (siehe S. 1329) — E. Schmidt —.

Gelsemin[1]). *Gelsemininum*, Gelseminin. Das Gelsemin und das Gelseminin sind anscheinend die wirksamen Bestandtheile der aus der Wurzel des wilden Jasmins, *Gelsemium sempervirens*, dargestellten, besonders in Nord-Amerika arzneilich angewendeten Präparate, des *Extractum Gelsemii fluidum*, der *Tinctura Gelsemii* und des rohen, harzartigen Gelsemins. Die Kenntniss dieser Alkaloide ist bisher eine sehr lückenhafte. Das *Extractum fluidum* ist ein concentrirter spirituöser Auszug der Wurzel, das harzartige Gelsemin (*Resinoïdium Gelsemii*) ein dem Podophyllin (s. S. 1281) entsprechendes Harz. Die sogenannte Gelseminsäure ist identisch mit dem β-Methyläsculetin: $C^9H^5(CH^3)O^4$ (E. Schmidt).

Zur Darstellung des Gelsemins und des Gelseminins erschöpft man die Gelsemiumwurzel mit 50 procentigem Alkohol, concentrirt die erhaltenen Auszüge und versetzt die von dem ausgeschiedenen Harz getrennte Flüssigkeit mit so viel Bleiessig, als hierdurch noch ein Niederschlag entsteht. Die von dem Bleiniederschlag abfiltrirte, durch Schwefelwasserstoff von dem Bleiüberschuss befreite saure Flüssigkeit wird alsdann zunächst mit Aether zur Entfernung des Methyläsculetins ausgeschüttelt, hierauf mit Kalilauge alkalisch gemacht und von Neuem mit Aether geschüttelt. Bei der freiwilligen Verdunstung des letzten Aetherauszuges bleibt das Gelsemin im Verein mit dem Gelseminin als eine farblose, harzartige Masse zurück. Um beide Alkaloide zu trennen, führt man dieselben in Hydrochloride über und krystallisirt letztere aus Alkohol um. Hierbei wird Gelseminhydrochlorid in farblosen, schwer löslichen Krystallen gewonnen, während Gelsemininhydrochlorid als nicht krystallisirendes Salz in den Mutterlaugen verbleibt. Aus diesen Salzen lassen sich die freien Basen durch Natriumcarbonatlösung abscheiden und durch Auflösen in Aether und freiwilliges Verdunsten dieser Lösungen weiter reinigen.

---

[1]) Nach Sonnenschein: $C^{11}H^{19}NO^2$; nach Gerrard: $C^{24}H^{28}N^2O^4$; nach Thompson: $C^{54}H^{68}N^4O^{12}$; nach Cushny: $C^{49}H^{63}N^5O^{14}$; nach Spiegel und Goeldner: $C^{22}H^{26}N^2O^3$.

Das Gelsemin bildet kleine, weisse, bei 154° C. schmelzende Kryställchen oder ein weisses, amorphes, alkalisch reagirendes, giftig wirkendes Pulver von stark bitterem Geschmack. In Wasser ist es schwer löslich, leicht löslich aber in Alkohol, Aether und Chloroform. Concentrirte Schwefelsäure löst es ohne Färbung; auf Zusatz von Kaliumdichromat (vergl. Strychnin) tritt eine rothe, violette und endlich eine bläulichgrüne Färbung auf. Ceroxyduloxyd (Ce^3O^4) ruft unter den gleichen Bedingungen eine kirschrothe Färbung hervor (Dragendorff). Concentrirte Salpetersäure löst das Gelsemin farblos auf, bei längerem Stehen oder beim gelinden Erwärmen tritt eine Grünfärbung auf. Die physiologische Wirkung des Gelsemins hat eine gewisse Aehnlichkeit mit der des Strychnins und Curarins. Concentrirte Schwefelsäure und etwas Zucker färben das Gelsemin rothblau. Aus einer verdünnten Lösung von Ferricyankalium und Eisenchlorid scheidet Gelsemin einen blauen Niederschlag ab. Die Mehrzahl der allgemeinen Alkaloidreagentien ruft in der Lösung des Gelsemins Fällungen hervor. Die Salze desselben sind zum Theil krystallisirbar (HCl-, HBr-, HJ- und HNO^3-Verbindung).

Gelseminin: $C^{42}H^{47}N^3O^{14}$ (?), bildet eine amorphe, alkalisch reagirende, weissliche Masse, welche unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und Chloroform ist. Auch die Salze des Gelseminins sind amorph. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit gelber, concentrirte Salpetersäure mit grüner Farbe. Fügt man der Lösung in concentrirter Schwefelsäure ein Körnchen Kaliumdichromat zu, so tritt eine violette und später eine grüne Färbung ein. Das Gelseminin wirkt stark giftig; es erweitert die Pupille (Cushny).

Lycopodin: $C^{32}H^{52}N^2O^3$, ist in dem Kraut von *Lycopodium complanatum* enthalten. Zu seiner Darstellung wird das trockene Kraut mit 90procentigem Alkohol ausgekocht, der Auszug durch Destilliren von Alkohol befreit, der Rückstand mit lauwarmem Wasser ausgezogen, diese wässerige Lösung mit Bleiessig gefällt, das Filtrat durch Schwefelwasserstoff von Blei befreit, eingedampft, mit Natronlauge stark alkalisch gemacht und mit Aether ausgeschüttelt. Der Rückstand, welcher nach dem Abdestilliren der ätherischen Lösung verbleibt, wird in das salzsaure Salz verwandelt, dieses durch Umkrystallisation gereinigt und aus seiner concentrirten wässerigen Lösung die freie Base durch Zusatz von Natronlauge und festem Kalihydrat ausgeschieden. Die Base scheidet sich hierbei zunächst als harzartige Masse aus, die sich jedoch beim ruhigen Stehen in farblose, monokline, bei 114 bis 115° C. schmelzende Prismen verwandelt. Das Lycopodin ist leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol und Amylalkohol. Es schmeckt rein bitter. Sein Chlorhydrat: $C^{32}H^{52}N^2O^3$, $2\,HCl + H^2O$, und sein Golddoppelsalz: $C^{32}H^{52}N^2O^3$, $2\,HCl + 2\,AuCl^3 + H^2O$, sind krystallisirbar (Boedecker).

Pillijanin: $C^{15}H^{24}N^2O$, ist ein Alkaloid bezeichnet, welches in dem Kraut von *Lycopodium Saururus*, einer in dem tropischen Südamerika vorkommenden Lycopodiacee, vorkommt. Dasselbe kann in ähnlicher Weise wie das Lycopodin gewonnen werden. Es bildet farblose, federartig gruppirte, bei 64 bis 65° C. schmelzende, coniinartig riechende Nadeln. Die Salze des Pillijanins sind krystallisirbar (Arata, Canzoneri).

Muscarin: $C^5H^{15}NO^3$ oder $HO.N(CH^3)^3.CH^2—CH(OH)^2$, findet sich neben Cholin (Amanitin, s. S. 710) in dem Fliegenpilz, *Agaricus muscarius* (Schmiedeberg, Koppe, Harnack, Nothnagel). Auch in *Russula emetica* (Kobert), in *Amanita pantherina*, sowie in *Boletus luridus*, in letzterem neben der in bordeauxrothen Nadeln krystallisirenden Luridussäure, scheint

Muscarin vorzukommen (R. Böhm). Zur Darstellung desselben extrahirt man bei mässiger Temperatur getrocknete und zerkleinerte Fliegenpilze wiederholt mit starkem Alkohol, nimmt den Verdunstungsrückstand dieser Auszüge mit Wasser auf, filtrirt die Lösung zur Entfernung des Fettes und versetzt sie alsdann mit Bleiessig und Ammoniak im geringen Ueberschuss. Nach dem Abfiltriren des Bleiniederschlages und Entfernen des Bleiüberschusses aus dem Filtrat durch verdünnte Schwefelsäure wird das Muscarin durch Quecksilberjodid-Jodkaliumlösung vollständig ausgefällt, der entstandene Niederschlag, nach Zusatz von etwas verdünnter Schwefelsäure, abfiltrirt und mit schwefelsäurehaltigem Wasser ausgewaschen. Die zur Fällung dienende Lösung des Quecksilberjodid-Jodkaliums darf kein überschüssiges Jodkalium enthalten, da dieses die Fällung verhindert. Um das Muscarin, welches sich noch in dem Filtrat des durch obiges Fällungsmittel erzeugten Niederschlages befindet, abzuscheiden, versetzt man dasselbe mit Barytwasser bis zur schwach alkalischen Reaction, leitet Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung ein, fällt nach dem Filtriren das Jod durch Bleiessig, den Ueberschuss von Blei durch Schwefelsäure aus, dampft die Flüssigkeit ein und fällt aufs Neue mit Quecksilberjodid-Jodkalium. Die auf diese Weise erhaltenen Alkaloidniederschläge werden hierauf mit einem gleichen Volumen feuchten Barythydrats gemengt, in Wasser suspendirt und durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Zu dem Filtrat vom ausgeschiedenen Quecksilbersulfid fügt man alsdann, nach dem Verjagen des Schwefelwasserstoffs, verdünnte Schwefelsäure bis zur schwach sauren Reaction, bezüglich bis zur vollständigen Ausfällung des Baryums. Hierauf digerirt man die filtrirte Mischung, zur Entfernung des Jods, mit überschüssigem Chlorsilber und unterwirft sie alsdann, nach genügender Concentration, einer fractionirten Fällung mit Goldchloridlösung. Hierbei scheidet sich zunächst das noch beigemengte Cholin als Cholingoldchlorid aus, während das Muscarin in der Mutterlauge verbleibt und hieraus durch weiteren Goldchloridzusatz als Golddoppelsalz gewonnen werden kann.

Noch exacter lässt sich das Cholin vom Muscarin durch Ueberführung in die Platindoppelsalze trennen. Zu diesem Zweck versetzt man obige Flüssigkeit mit Platinchlorid im Ueberschuss und lässt diese Mischung langsam im Vacuum verdunsten. Das Cholinplatinchlorid scheidet sich hierbei in grossen, tafelförmigen Krystallen aus, die sich durch Auslesen von den kleinen, octaëdrischen Muscarinplatinchloridkrystallen trennen lassen. Um aus dem Muscarinplatinchlorid das Muscarin selbst zu isoliren, dampft man ersteres mit überschüssiger Chlorkaliumlösung zur Trockne ein, extrahirt den zerriebenen Rückstand mit starkem Alkohol, verdunstet diesen Auszug bei mässiger Wärme und löst das restirende Muscarinchlorid von Neuem in Alkohol auf. Durch vorsichtigen Zusatz von feuchtem Silberoxyd, nach vorhergegangener Verdünnung mit Wasser, lässt sich dieses Chlorid in freies Muscarin verwandeln. Die so gewonnene Muscarinlösung ist schliesslich im Vacuum zu verdunsten, der Rückstand nochmals in absolutem Alkohol zu lösen und die filtrirte Lösung von Neuem in der gleichen Weise zu verdampfen.

Das Muscarin ist ein farb-, geruch- und geschmackloser, stark alkalisch reagirender Syrup, der beim Stehen über Schwefelsäure allmählich krystallinisch wird, an der Luft jedoch rasch wieder zerfliesst. Es ist in Wasser und in Alkohol in jedem Verhältniss, sehr wenig in Chloroform, gar nicht in Aether löslich. Das Muscarin ist eine starke, äusserst giftig wirkende Base. Wird sie im festen Zustande erhitzt, so schmilzt sie zunächst, alsdann bräunt sie sich gegen 80° C., wird über 100° C. wieder fest, um bei höherer

Temperatur sich unter Entwickelung eines schwachen, tabakähnlichen Geruchs zu zersetzen. Beim Erhitzen mit feuchtem Aetzkali oder mit Bleioxyd entwickelt sie Trimethylamin.

Zwischen dem aus Cholin dargestellten Pseudomuscarin (s. S. 712) und dem naturellen Muscarin walten kleine Unterschiede in der physiologischen Wirkung ob. Beide Muscarine lassen sich durch Reduction in Cholin, durch Oxydation in Betaïn verwandeln. Ueber Isomuscarin s. S. 712.

Die Salze des Muscarins sind zerfliesslich. Das Muscarinplatinchlorid: $(C^5H^{14}NO^2.Cl)^2 + PtCl^4 + 2H^2O$, bildet schwer lösliche, orangegelbe Krystalle; das Muscaringoldchlorid: $C^5H^{14}NO^2.Cl + AuCl^3$, krystallisirt in gelben Nadeln oder Prismen.

In dem *Agaricus atrotomentosus* sind neben einem chinonartigen, in dunkelbraunen Blättchen krystallisirenden Körper: $C^{11}H^6O^2(OH)^2$, ebenfalls Alkaloide vorhanden, die jedoch bisher nicht näher untersucht sind. Das Gleiche gilt von den Basen des *Agaricus bulbosus* und des *A. integer* (Thörner).

Die Giftigkeit von *Amanita phalloides, A. virescens, A. citrina, A. candida* etc. ist auf ein Toxalbumin, das Phallin, welches ähnlich wie das Ricin und das Abrin wirkt, zurückzuführen (R. Kobert). Ob diese Pilze neben Phallin noch ein strychninähnliches Alkaloid: Bulbosin (Boudier), Phalloidin (Oré), enthalten, ist sehr zweifelhaft. Das giftige Agens der *Helvella esculenta* ist die amorphe Helvellasäure: $C^{12}H^{20}O^7$ (R. Böhm, E. Külz).

Alkaloide des Mutterkorns.

Das officinelle Mutterkorn, *Secale cornutum*, ist der Pilz *Claviceps purpurea* in demjenigen Entwickelungsstadium, welches seinen Ruhezustand darstellt. Diese Entwickelungsstufe, das Sclerotium jener Pilzart, findet sich vorzugsweise in den Aehren des Roggens, sie kommt jedoch auch vor an vielen anderen Gramineen und einigen Cyperaceen. Obschon die Bestandtheile des Mutterkorns wiederholt den Gegenstand eingehender Untersuchungen gebildet haben, so ist doch die Kenntniss derselben immer noch eine sehr lückenhafte und unsichere. An Alkaloiden sollen in demselben vorkommen das Ergotin, das Ecbolin, das Ergotinin, das Cornutin und das Pikrosclerotin. Bei allen diesen Alkaloiden scheint es sich jedoch nur um unreine Präparate oder um Zersetzungsproducte des eigentlichen Ergotinins zu handeln, welches 1875 Tanret und 1894 C. C. Keller im reinen Zustande isolirt zu haben glauben (s. unten).

Die 1864 von Wenzell als Ergotin[1]) und Ecbolin bezeichneten

[1]) Das Ergotin Wenzell's ist nicht zu verwechseln mit den als Ergotin von Wiggers, Ergotin von Bonjean, Ergotin von Wernich etc. bezeichneten Extracten des Mutterkorns, welche ausser den Alkaloiden noch grössere Mengen von anderen Substanzen enthalten. Das *Extractum secalis cornuti Pharm. helv. Ed. III*, welches sich durch besondere Wirksamkeit auszeichnen soll, wird in folgender Weise bereitet: 1000 Thle. gepulverten Mutterkorns werden mit 500 Thln. Alkohol von 70 Vol.-Proc. gleichmässig gemischt und in einem Percolator mit Alkohol derselben Concentration erschöpft. Das Percolat wird alsdann auf 250 Thle. eingedampft, mit 250 Thln. Wasser gemischt und nach dem Klären filtrirt. Die hierbei ausgeschiedenen harzartigen Massen werden mit wenig Wasser durchgeknetet und der Auszug mit obigem Filtrat vereinigt. Hierauf setzt man zu dem Gesammtfiltrat 50 Thle. Salzsäure von 10 Proc., lässt 24 Stunden stehen, filtrirt, wäscht das Filter nach, fügt der klaren Flüssigkeit 20 Thle. krystallisirten Natriumcarbonats zu und dampft nach beendeter CO^2-Entwickelung auf 150 Thle. ein. Nach Zusatz von 15 Thln. Glycerin ist schliesslich das Extract noch bis auf 125 Thle. einzudampfen. Dünnes rothbraunes, in Wasser klar lösliches Extract, von dem 1 Thl. 8 Thln. Mutterkorn entspricht.

Basen scheinen ein und derselbe Körper, nur in grösserer oder geringerer Reinheit, zu sein. Beide Körper sollen amorphe, braune, schwach bitter schmeckende, alkalisch reagirende Massen bilden, welche in Wasser und Alkohol leicht löslich, in Aether und Chloroform unlöslich sind. Auch die Salze dieser Basen sollen nur amorphe Beschaffenheit haben.

Das reine Ergotinin[1]) wird nach C. C. Keller in folgender Weise dargestellt: 100 Thle. fein gepulverten Mutterkorns werden mit Petroleumäther im Percolator vollständig entfettet, dann bei mässiger Wärme getrocknet, mit 400 Thln. Aether übergossen, die Mischung nach zehn Minuten mit Magnesiamilch (4 g *Magnesia usta*, 80 g Wasser) versetzt und wiederholt kräftig geschüttelt. Nach einstündigem Stehen, während welchem die Mischung häufig zu schütteln ist, trennt man die ätherische Schicht, lässt dieselbe sich klären, filtrirt sie und schüttelt sie wiederholt mit verdünnter Salzsäure (von 0,5 Proc.) aus. Diese sauren Auszüge sind hierauf zu filtriren, mit dem gleichen Volum Aether und alsdann mit Ammoniak bis zur stark alkalischen Reaction zu versetzen. Beim Schütteln geht das Ergotinin in den Aether über, und kann dasselbe obiger Mischung durch wiederholtes Ausschütteln mit neuen Mengen Aethers vollständig entzogen werden. Von diesen Auszügen wird, nach der Klärung, der Aether soweit abdestillirt, bis eine Trübung eintritt, und endlich die verbleibende Flüssigkeit in einem verschliessbaren Gefäss zur Krystallisation bei Seite gestellt. Nach 24stündigem Stehen hat sich das Ergotinin in Krystallen ausgeschieden, deren Menge durch weiteres Verdunsten des Aethers sich noch vermehrt. Die Ausbeute an krystallisirtem Ergotinin beträgt 0,10 bis 0,20 Proc.

Das Ergotinin bildet farblose, nadelförmige, schwach alkalisch reagirende Krystalle, welche kaum in Wasser, schwer in Aether, leicht in Alkohol und Chloroform löslich sind. Die Lösungen desselben fluoresciren, namentlich nach dem Ansäuern, blauviolett. Durch concentrirte Schwefelsäure wird es zunächst gelblich, nach einigen Stunden violett und endlich blau gefärbt. Löst man eine geringe Menge Ergotinin in 1 ccm concentrirter Schwefelsäure und fügt eine Spur Eisenchloridlösung zu, so nimmt die Mischung eine tief orangerothe Färbung an, welche bald in ein tiefes Roth übergeht, während sich die Flüssigkeit am Rande bläulich bis bläulich-grün färbt. Löst man ferner einige Milligramm Ergotinin in etwa 4 ccm Eisessig, fügt eine Spur Eisenchloridlösung zu und unterschichtet diese Mischung mit concentrirter Schwefelsäure, so tritt an der Berührungsfläche eine prächtige Violettfärbung auf[2]).

Extractum secalis cornuti cornutino-sphacelinicum nennt Kobert ein Mutterkornextract, welches alle wirksamen Bestandtheile des Mutterkorns, besonders das Cornutin und die Sphacelinsäure, enthalten soll. Zur Darstellung dieses Extracts wird zerquetschtes Mutterkorn zunächst mittelst Petroleumäther von seinem Fettgehalt (etwa 20 Proc.) befreit, sodann mit Alkohol erschöpft, und der Auszug soweit vorsichtig eingeengt, dass 1 g des schmierig-fettigen Rückstandes 15 g Mutterkorn entspricht. Auch dieses in Wasser fast unlösliche Extract ist ebenso wie andere Mutterkornpräparate nur beschränkte Zeit unzersetzt haltbar.

[1]) $C^{35}H^{40}N^4O^6$ (?) nach Tanret.

[2]) Ein in einer Menge von 4 g in meinem Besitz befindliches *Ergotininum purum cryst.* des Handels bildet lockere, ein wenig gelblich gefärbte Nadeln von neutraler Reaction. Dasselbe sintert zwischen 150 bis 160° C. zusammen, schmilzt jedoch erst unter Bräunung gegen 200° C. Von Säuren verschiedener Concentration wird es kaum gelöst, obschon es die Reaction mit Eisessig, Eisenchlorid und Schwefelsäure zeigt. Gegen Chloroform und Schwefelsäure verhält es sich sehr ähnlich wie die Cholesterine (s. S. 683). In einer Lösung in Essigsäureanhydrid ruft Schwefelsäure, bei vorsichtigem Zusatz, zunächst eine violette, dann eine blaue und hierauf eine sehr beständige grüne Färbung hervor; E. Schmidt.

Die Salze des Ergotinins lassen sich darstellen, wenn man die Lösung des Alkaloids in Chloroform mit Aether verdünnt und dann eine ätherische Lösung der betreffenden Säure zufügt. Die hierbei ausfallenden Salze sind zu sammeln, mit Aether auszuwaschen und vor Licht geschützt zu trocknen. Das Hydrochlorid, das Tartrat und das Citrat bilden weisse, zum Theil krystallinische, nicht hygroskopische Pulver, welche leicht löslich in Wasser, schwer löslich in verdünnten Säuren sind. Bei der Destillation mit Aetzalkalien entwickelt das Ergotinin Methylamin. Seine Lösungen werden durch Kaliumquecksilberjodid, Jod-Jodkalium, Phosphomolybdänsäure, Pikrinsäure, Gerbsäure, Goldchlorid, Platinchlorid, Bromwasser etc. gefällt. Chloroform entzieht das Ergotinin der neutralen oder schwach sauren Lösung.

Das Pikrosclerotin, ein giftiges, von Dragendorff und Podwyssotzki 1876 entdecktes, amorphes Mutterkornalkaloid, dürfte kaum ein einheitlicher Körper sein.

Cornutin nennt Kobert ein (vielleicht mit Ergotinin identisches) Mutterkornalkaloid, welches den eigentlich wirksamen Bestandtheil des *Secale cornutum* ausmachen soll. Zu dessen Darstellung wird das gepulverte Mutterkorn mit salzsäurehaltigem Wasser ausgezogen, die filtrirten Auszüge werden mit Natriumcarbonat fast neutralisirt, bei niedriger Temperatur im Vacuum zum Syrup eingedampft und mit Alkohol von 95 Proc. extrahirt. Dieser alkoholische Auszug wird durch Destillation von Alkohol befreit und der fast trockene Rückstand mit wasserfreiem Aether ausgezogen, wodurch alles Ergotinin, jedoch kein Cornutin in Lösung geht. Hierauf wird der durch wenig Natriumcarbonat alkalisch gemachte Rückstand mit Essigäther ausgezogen und das gelöste Cornutin durch Schütteln dieses Auszuges mit citronensäurehaltigem Wasser in letzteres übergeführt. Die wässerige Cornutincitratlösung ist alsdann mit Natriumcarbonat alkalisch zu machen und von Neuem mit Essigäther auszuschütteln. Nachdem die letzteren Operationen noch einmal wiederholt sind, lässt man die Essigätherlösung auf ein kleines Volum eindunsten und scheidet daraus das Cornutin durch Zusatz von viel wasserfreiem Aether aus.

Das Cornutin bildet ein gelbliches oder röthliches Pulver. Seine Zusammensetzung ist nicht bekannt. In Wasser und in wasserfreiem Aether ist das Cornutin unlöslich, in Alkohol, Essigäther und Chloroform löst es sich leicht auf, auch in fetten Oelen ist es leicht löslich (das durch Auspressen gewonnene fette Mutterkornöl enthält daher Cornutin). Mit Citronensäure, Weinsäure, Salzsäure, Milchsäure, Benzoësäure etc. bildet das Cornutiu wasserlösliche Salze. An feuchter Luft und im Licht zersetzt sich das Cornutin und seine Salze unter Verharzung. Durch Phosphomolybdänsäure, Phosphowolframsäure und durch Quecksilberjodid-Jodkalium wird es in saurer Lösung gefällt.

Ob die in dem Mutterkorn enthaltenen Basen in chemischer Reinheit als die alleinigen Träger der Wirksamkeit dieser Droge anzuseheu sind, ist zur Zeit (1900) durchaus unentschieden. Nach C. Jacoby (1897) soll dem Sphacelotoxin, einem stickstofffreien Harze, die Wirkung des Mutterkorns, und zwar schon in äusserst geringen Mengen, zukommen. Das von Jacoby als gelbes, geruch- und geschmackloses Pulver isolirte Chrysotoxin, sowie das ein weisses Pulver bildende Secalintoxin, sollen ihre Wirksamkeit ebenfalls nur dem in diesen Stoffen in chemischer Bindung enthaltenen Sphacelotoxin verdanken.

Ausser Alkaloiden enthält das Mutterkorn nach Dragendorff noch eine Reihe eigenthümlicher, meist jedoch nur sehr wenig charakterisirter Bestandtheile, welchen nicht die physiologische Wirkung dieser Droge zukommen soll:

Sclerotinsäure (Ergotinsäure, Ergotsäure) (2 bis 4 Proc.) wird erhalten, indem man die gepulverte Droge in der Wärme mit Wasser erschöpft, die erzielten Auszüge bei Luftverdünnung zur Syrupconsistenz eindampft und sie dann mit einem gleichen Volum Alkohol von 95 Proc. versetzt. Nach dem Abfiltriren von ausgeschiedenem Fett, Scleromucin und Salzen versetzt man die Flüssigkeit mit so viel starkem Alkohol, bis durch weiteren Zusatz nichts mehr von der an Kalium, Natrium, Calcium etc. gebundenen Sclerotinsäure gefällt wird. Nach 24stündigem Stehen wird der Niederschlag gesammelt, mit starkem Alkohol gewaschen, in Alkohol von 40 Proc., dem 5 bis 6 Proc. Salzsäure zugesetzt sind, wieder gelöst und von Neuem mit absolutem Alkohol gefällt. Durch nochmalige Wiederholung letzterer Operation kann die Sclerotinsäure noch weiter gereinigt und von anorganischen Bestandtheilen befreit werden. In geringerer Menge, jedoch in grösserer Reinheit, wird die Sclerotinsäure erhalten, wenn man das Mutterkornpulver zunächst mit Aether, dann mit Alkohol von 85 Proc. extrahirt und darauf den Rückstand mit wenig kaltem Wasser durch Deplacement erschöpft. Letzterer Auszug wird alsdann durch absoluten Alkohol gefällt und der Niederschlag, wie oben erörtert ist, gereinigt.

Die Sclerotinsäure ist eine amorphe, gelbbraune, geruch- und geschmacklose, schwach sauer reagirende, hygroskopische Masse, welche leicht in Wasser, schwer in Alkohol löslich ist. Sie reducirt alkalische Kupferlösung nur langsam, sie ist daher (nach Dragendorff) kein Glycosid. Durch Phosphomolybdänsäure und durch Gerbsäure wird sie gefällt.

Scleromucin wird eine amorphe, schleimige Substanz genannt, welche aus den wässerigen Mutterkornauszügen schon durch schwachen Alkohol gefällt wird.

Sclererythrin, den Farbstoff der dünnen äussersten Schicht des Mutterkorns, stellt man dar, indem man das frische Pulver mit Aether extrahirt, den Rückstand mit weinsäurehaltigem Wasser durchfeuchtet, austrocknet und mit Alkohol von 95 Proc. auszieht. Der nach dem Abdestilliren des Alkohols verbleibende Rückstand wird mit Aether extrahirt und aus demselben das Sclererythrin durch Petroleumäther gefällt. Es ist ein rothes, amorphes, sublimirbares Pulver, welches unlöslich in Wasser, löslich in absolutem Alkohol und in Eisessig ist. Von Ammoniak, verdünnten Aetzalkalien, Alkalicarbonaten und von gesättigter Boraxlösung wird es mit rothvioletter Farbe gelöst, durch Kalk- und Barytwasser blauviolett gefällt. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit dunkelvioletter Farbe. Das Sclererythrin steht vielleicht in naher Beziehung zum Purpurin (s. S. 1135).

Fuscosclerotinsäure ist neben Sclererythrin in der alkoholischen Lösung des rohen Sclererythrins (s. oben) enthalten. Zur Trennung beider Verbindungen wird die alkoholische Lösung mit überschüssigem Kalkwasser versetzt; das Calciumsalz des Sclererythrins scheidet sich aus, während das der Fuscosclerotinsäure in Lösung bleibt. Letztere wird alsdann verdunstet, das zurückbleibende Calciumsalz durch verdünnte Schwefelsäure zerlegt und die Fuscosclerotinsäure mit Aether ausgeschüttelt. Die Fuscosclerotinsäure ist eine stickstofffreie, wenig gefärbte, krystallinische Masse.

Sclerojodin ist ein dunkel blauschwarzes, in Wasser, Alkohol und Aether unlösliches Pulver, welches sich in concentrirter Schwefelsäure und in verdünnten Aetzalkalien mit violetter Farbe löst. Dasselbe wird dem bei der Darstellung des Sclererythrins verbleibenden Mutterkornrückstand durch Kalilauge entzogen und aus dieser Lösung durch Salzsäure gefällt.

Sclerokrystallin: $(C^7H^7O^3)^2$, und Scleroxanthin: $(C^7H^7O^3)^2$, sind

zwei krystallisirbare Körper, welche im Rückstande von der Sclererythrindarstellung enthalten sind. Kocht man dieselben mit Aether aus, so scheidet sich beim Erkalten Sclerokrystallin in haarförmigen Krystallen aus. Die Mutterlauge davon enthält das in derben, gelben Krystallen sich abscheidende Scleroxanthin. Die alkoholische Lösung beider Körper wird durch Eisenchlorid violett gefärbt.

Sphacelinsäure bezeichnet Kobert ein saures, sehr giftiges Harz, welches die Ursache der typhösen Form der Mutterkornvergiftung und des Mutterkornbrandes bilden soll. 1 kg frischen, entölten Mutterkornpulvers wird zur Darstellung der Sphacelinsäure mit so viel Alkohol von 95 Proc., in dem 50 g Aetznatron aufgelöst sind, übergossen, dass das Pulver davon bedeckt ist, nnd die Masse nach 24stündigem Stehen abgepresst. Der Pressrückstand wird hierauf noch einmal mit Alkohol, ohne Aetznatron, in der gleichen Weise behandelt. Nach dem Ansäuern mit Citronensäure wird der Alkohol von diesen Auszügen abdestillirt, der schmierige Rückstand mit 200 ccm Wasser übergossen und die ausgeschiedene unreine Sphacelinsäure abfiltrirt. Zur Reinigung derselben löst man sie in 50 g Alkohol von 95 Proc., macht mit Natronlauge stark alkalisch und setzt dann 50 g Aether zu. Das hierdurch ausgeschiedene sphacelinsaure Natrium wird alsdann gesammelt, mit Aether-Alkohol ausgewaschen und ausgepresst. Die hierbei restirende gelbliche, seifenartige Masse wird hierauf mit überschüssiger, verdünnter Essigsäure in einem Mörser verrieben, die ausgeschiedene Sphacelinsäure mit Wasser ausgewaschen und zwischen Fliesspapier getrocknet.

Die Sphacelinsäure bildet ein gelbliches, in Wasser unlösliches Pulver, welches sich wenig in Aether, Chloroform und Schwefelkohlenstoff, leicht in heissem Alkohol löst. Aus letzterem Lösungsmittel scheidet sie sich in kugeligen Aggregaten aus.

Ausser den im Vorstehenden namhaft gemachten, ihrer chemischen Natur nach meist noch recht zweifelhaften Bestandtheilen enthält das Mutterkorn noch 17 bis 30 Proc. eines fetten, aus den Glyceriden der Palmitin- und Oelsäure, sowie einer Oxyfettsäure (Mjöen) bestehenden Oeles, 0,1 Proc. Mycose (s. S. 927), geringe Mengen von Schleim, Harz, Leucin (s. S. 432), Milchsäure (Buchheim), Ergosterin: $C^{26}H^{44}O + H^2O$ (s. S. 684), Mannit, Vernin (s. S. 789), Cholin, sowie 2 bis 4 Proc. Aschenbestandtheile. Das beim Erwärmen des Mutterkornpulvers mit Kalilauge auftretende Trimethylamin scheint nur ein Zersetzungsproduct des Cholins zu sein.

Zur Bestimmung des Alkaloidgehalts im Mutterkorn verfahre man nach C. C. Keller, unter Anwendnng von 25 g feinen, über Aetzkalk getrockneten Pulvers, wie bei der Darstellung des Ergotinins (s. S. 1604). Von dem ersten, directen Aetherauszuge filtrire man 80 g (= 20 g Mutterkorn) durch ein gut bedecktes Filter in einen Scheidetrichter ab, schüttele den Auszug nach einander mit 25, 15, 10 und 5 ccm Salzsäure von 0,5 Proc. aus und kläre, wenn nöthig, diese durch ein kleines, angefeuchtetes Filter, filtrirten Auszüge durch Schütteln mit etwas Talkpulver, welches zuvor mit Salzsäure behandelt und dann ausgewaschen ist. Die nochmals filtrirten Auszüge mache man hierauf mit Ammoniak alkalisch und schüttele sie zunächst mit einem gleichen und dann noch zweimal mit einem halben Volum Aether aus, filtrire die klaren Aetherschichten durch ein kleines, mit Aether angefeuchtetes Filter in ein gewogenes Kölbchen, wasche das Filter mit Aether nach, destillire den Aether ab, trockene den Rückstand bei 100° C. bis zum constanten Gewichte und wäge denselben. Gutes deutsches Mutterkorn enthält 0,13 bis 0,16 Proc., russisches Mutterkorn 0,22 bis 0,25 Proc. Alkaloid. In einem auf *Molinia coerulea* entwickelten Mutterkorn fand

C. Hartwich 0,81 Proc. Ergotinin. In einem zwei Jahre lang aufbewahrten, gepulverten Mutterkorn fand C. C. Keller noch 0,165 Proc. Alkaloid, so dass dieser Droge, wenigstens bezüglich des Alkaloidgehaltes (vergl. S. 1604), eine grössere Haltbarkeit zuzukommen scheint, als man bisher gewöhnlich annahm.

Zum Nachweis des Mutterkorns im Mehl bedient man sich des Verhaltens, welches der in der Schale des Mutterkorns enthaltene rothe Farbstoff, das Sclererythrin, gegen ätzende Alkalien, Alkalicarbonate etc. zeigt. Zu diesem Zweck digerirt man 10 g des zu prüfenden Mehles einige Stunden mit 20 bis 30 g Alkohol, welcher mit 20 Tropfen verdünnter Schwefelsäure (1 : 5) angesäuert ist, presst alsdann die Masse aus, wäscht den Rückstand mit Alkohol nach und verdunstet die filtrirten Auszüge bei mässiger Wärme. Aus dem verbleibenden Rückstand extrahirt man hierauf den Farbstoff mit etwa 10 ccm Aether und schüttelt die klare Lösung mit fünf Tropfen einer kalt gesättigten wässerigen Lösung von Natriumbicarbonat. Bei Gegenwart von Mutterkorn scheidet sich allmählich am Boden des Gefässes eine violett gefärbte wässerige Schicht ab (nach Hoffmann noch bei einem Gehalt von $^1/_5$ bis $^1/_{10}$ Proc.).

Vorstehende Reaction kann auch in der Weise ausgeführt werden, dass man 10 g Mehl direct mit 20 g Aether, dem zehn Tropfen verdünnter Schwefelsäure (1 : 5) zugesetzt sind, in einem verschlossenen Gefäss unter zeitweiligem Umschütteln mehrere Stunden lang (bis einen Tag) stehen lässt. Die Flüssigkeit wird alsdann filtrirt, der Rückstand mit Aether nachgewaschen, bis das Filtrat 20 g beträgt, und letzteres dann mit 10 bis 15 Tropfen kalt gesättigter Natriumbicarbonatlösung geschüttelt.

Nach R. Palm lassen sich noch 0,05 Proc. Mutterkorn in folgender Weise im Mehl erkennen: Das zu untersuchende Mehl wird mit der 10- bis 15fachen Menge Alkohol von 35 bis 40 Proc., dem einige Tropfen Ammoniak zugemischt sind, bei 30 bis 40° C. vollständig extrahirt. Die abgepresste und filtrirte Flüssigkeit wird alsdann mit Bleiessig bis zur vollständigen Fällung versetzt, der Niederschlag gesammelt, zwischen Fliesspapier gepresst und noch feucht mit kalt gesättigter Boraxlösung digerirt. Bei Gegenwart von Mutterkorn tritt dann eine rothviolette Färbung ein.

Zum mikroskopischen Nachweis des Mutterkorns im Mehl verkleistert man 2 g oder mehr davon mit siedendem Wasser, fügt der abgekühlten Masse 100 g filtrirten Malzauszuges zu (50 g zerkleinerten Malzes mit 500 ccm Wasser zwei Stunden lang bei 30 bis 45° C. digerirt), digerirt zwei bis vier Stunden lang bei 40 bis 50° C., lässt dann noch 12 Stunden lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen und prüft das Ungelöste, nach dem Absetzen in einem Spitzglase, unter Benutzung eines Vergleichsobjectes, unter dem Mikroskop (A. Hilger). Das Mutterkorn kennzeichnet sich durch das feinmaschige, unregelmässige, stärkefreie, aber fettreiche Hyphengewebe; die Rinde desselben erscheint braunroth, nach Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure rosenroth.

Die Lösung der Stärke kann auch in der Weise bewirkt werden, dass man je 2 g Mehl in einem Kölbchen mit 8 ccm Salzsäure von 25 Proc. und 15 ccm Wasser anschüttelt und das Gemisch dann, unter fortwährendem Umschwenken, auf einer kleinen Flamme bis zur völligen Lösung erwärmt. Hierauf lässt man in einem Spitzglase absetzen.

Nach F. Musset kann man auch 5 g des zu prüfenden Mehles mit 60 ccm einer Mischung von Chloroform und absolutem Alkohol (etwa 10 : 1), die bei der Versuchstemperatur ein specif. Gewicht von 1,435 besitzt, in einem Reagensglase anschütteln. Das Mehl soll sich hierin vollständig ab-

setzen, das Mutterkorn und die Schalenreste dagegen auf der Oberfläche schwimmen.

Da das Roggenmehl häufig kleine, an sich unschädliche Mengen von Mutterkorn enthält, so ist bei der Beurtheilung der Schädlichkeit die Menge desselben, bezw. die Stärke der Reaction, unter Benutzung von Mehlgemischen mit bekanntem Mutterkorngehalte, zu berücksichtigen.

Zum Nachweis von Mutterkorn im Brot verfährt man unter Anwendung von 30 g des Untersuchungsobjectes und einer entsprechenden Menge angesäuerten Alkohols in gleicher Weise wie bei der Prüfung des Mehles. Zur vollständigen Extraction des Farbstoffes ist jedoch eine etwas längere Digestion (12 bis 24 Stunden) erforderlich. Der Nachweis des Mutterkorns im Brot wird jedoch häufig dadurch unsicher gemacht, dass das Sclererythrin bei dem Backprocess eine Veränderung erleidet. Man prüfe daher das zur Verwendung gebrachte Mehl.

Ustilago Maïdis, der sogenannte Maisbrand, dem bisweilen mutterkornartige Wirkungen (?) nachgerühmt sind, enthält weder Cornutin, noch Sphacelinsäure, wohl aber eine der Ergotinsäure ähnliche Harzsubstanz. Der Trimethylamingeruch, der sich beim Erwärmen mit Kalilauge aus dem Maisbrand entwickelt, rührt von Cholin her, welches in demselben in nicht unbeträchtlicher Menge enthalten ist.

Cacteenalkaloide.

Nach den Untersuchungen von Lewin, Heffter und Kauder gehören die Cacteen zu den alkaloidreichen Pflanzen. Ein Theil dieser Alkaloide ist sogar durch starke physiologische Wirkung ausgezeichnet.

Anhalin: $C^{10}H^{17}NO$, kommt in geringer Menge (0,02 Proc.) in *Anhalonium fissuratum*, einer südamerikanischen Cactee, vor. Zur Darstellung desselben extrahirt man die gepulverte Pflanze mit verdünntem, ammoniakhaltigem Alkohol bei 40 bis 50° C., dampft die Auszüge zum Syrup ein, verdünnt alsdann mit Wasser, filtrirt, macht mit Ammoniak alkalisch und schüttelt häufig mit grossen Mengen Aether aus. Der nach dem Abdestilliren des Aethers verbleibende, alkalisch reagirende Syrup wird mit verdünnter Schwefelsäure neutralisirt und die filtrirte Lösung im Vacuum zur Krystallisation eingedampft. Das in tafelförmigen Krystallen sich ausscheidende Anhalinsulfat: $(C^{10}H^{17}NO)^2H^2SO^4 + 2H^2O$, ist durch Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol zu reinigen. Aus der concentrirten wässerigen Lösung dieses Sulfats scheidet Ammoniak allmählich die freie Base in kleinen, weissen, bei 115° C. schmelzenden Prismen ab, die wenig in kaltem, leichter in heissem Wasser, sehr leicht in Alkohol und in Aether löslich sind. Concentrirte Schwefelsäure löst das Anhalin farblos, auf Zusatz eines Tropfens Salpetersäure tritt jedoch eine Grünfärbung ein. In wenig erwärmter Salpetersäure löst sich das Alkaloid mit gelber, auf Zusatz von Kalilauge orangeroth werdender Färbung. Das Anhalin wirkt nur wenig giftig.

Das Anhalonin: $C^{12}H^{15}NO^3$, welches in *Anhalonium Lewinii* und anderen, zu der Gattung Anhalonium gehörenden Cacteen vorkommt, bildet kleine, bei 85° C. schmelzende, giftig wirkende, rhombische Krystalle, welche sich sehr leicht in Wasser, und zwar mit alkalischer Reaction lösen. Auch in Alkohol, Aether und Chloroform ist das Anhalonin sehr leicht löslich. Das salzsaure Anhalonin: $C^{12}H^{15}NO^3$, HCl, ist in kaltem Wasser wenig, in heissem Wasser leicht löslich; es schmilzt bei 254 bis 255° C. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit gelber Farbe, die bei gelindem Erwärmen in Violett-

roth übergeht. Salpetersäure enthaltende Schwefelsäure färbt sich violettroth, concentrirte Salpetersäure anfangs röthlich, allmählich blutroth. Das Anhaloninhydrochlorid ist linksdrehend. Ausser Anhalonin enthält *Anhalonium Lewinii* nach Heffter noch Mezcalin: $C^{11}H^{17}NO^3$, weisse, bei 151° C. schmelzende Nadeln; Anhalonidin: $C^{12}H^{15}NO^3$, Schmelzp. 160° C. und öliges Lophophorin: $C^{13}H^{17}NO^3$, nach Kauder ausserdem noch Pellotin: $C^{13}H^{19}NO^3$, und Anhalamin. Das Anhalamin ist in kaltem Aether und Chloroform fast unlöslich. Aus den heiss bereiteten Lösungen scheidet es sich als Gallerte ab. Ueber die Trennung dieser Basen vergl. Archiv d. Pharmacie 1899, S. 191 u. f.

Pellotin: $C^{11}H^{13}NO(O.CH^3)^2$, ist zu 0,74 Proc. (der frischen Pflanze) in der als Pellote bezeichneten mexicanischen Cactee *Anhalonium Williamsii* enthalten. Das Pellotin krystallisirt aus Alkohol in wasserhellen, bei 110° C. schmelzenden Tafeln, welche sich kaum in Wasser, dagegen leicht in Alkohol, Aether und Chloroform lösen. Salpetersäurehaltige Schwefelsäure und concentrirte erwärmte Salpetersäure lösen das Alkaloid mit Permanganatfarbe. Das Pellotin ist giftig.

Auch in *Anhalonium prismaticum, A. Jourdanianum, A. Visnagra, Phyllocereus Ackermannii, Epiphyllum Russelianum, Astrophytum myriostigma, Echinocereus mamillosus, Mamillaria centricirrha, Cereus peruvianus, C. grandiflorus* u. A. sind nach Heffter Alkaloide enthalten.

Boragineenalkaloide. In *Cynoglossum officin., Anchusa officin.* und *Echium vulg.* ist je ein Alkaloid, das Cynoglossin, zu 0,0022, bezw. 0,0035 und 0,0017 Proc. der frischen Pflanze, enthalten. Das Hydrochlorid desselben ist krystallinisch und geht mit Quecksilberchlorid und Platinchlorid krystallinische Doppelverbindungen ein, die zur Reindarstellung der Base dienen können. Das Platindoppelsalz des Cynoglossins enthält Pt: 32,6; C: 18,6; H: 4,3 Proc. Die Wirkung des Cynoglossins ist eine curareartige, indem es die peripheren Nervenendigungen lähmt.

Symphytum officin. enthält ein Alkaloid, das Symphyto-Cynoglossin (0,0021 Proc. der frischen Pflanze), das in seinem chemischen Verhalten keine Verschiedenheiten vom Cynoglossin zeigt, aber eine andere Wirkung besitzt, indem es das Centralnervensystem lähmt. Ausser jenen Alkaloiden enthalten diese Boragineen noch Cholin (s. S. 710), sowie ein Glycosid, das Consolidin, und zwar *Cynoglossum officin.* 0,00054 Proc., *Anchusa officin.* 0,00094 Proc., *Echium vulg.* 0,0011 Proc., *Symphytum officin.* 0,00171 Proc. der frischen Pflanze. Durch Einwirkung von verdünnten Säuren zerfällt es in Traubenzucker und das alkaloidartige Consolicin. Das Consolidin lähmt das Centralnervensystem. Das Consolicin findet sich auch präformirt in obigen Boragineen (K. Greimer).

Compositenalkaloide. M. Greshoff konnte in 50 Compositenarten, z. B. *Calendula, Carduus, Carlina, Centaurea, Conyza, Crepis, Erigeron, Helianthus, Hieraceum, Picris, Scorzonera,* und zwar meist in den Samen derselben, die Gegenwart von Alkaloiden nachweisen.

Echinopsin: $C^{11}H^9NO$, kommt in den Früchten von *Echinops Ritro* in einer Menge von etwa 0,5 Proc. vor. Dasselbe bildet rhombische, bei 152° C. schmelzende Krystalle, die wenig löslich in Aether, leicht löslich in heissem Benzol und heissem Wasser sind. Eisenchlorid färbt die wässerige Lösung blutroth. Das Echinopsin, welches in seiner Wirkung einem Gemisch von Strychnin und Brucin ähnelt, liefert krystallisirbare Salze (M. Greshoff).

Retamin: $C^{15}H^{26}N^2O$, findet sich in der Rinde und den jungen Zweigen

von *Retama sphaerocarpa* (0,4 Proc. der frischen Pflanze). Es krystallisirt aus Petroleumäther in langen Nadeln, aus Alkohol in Schuppen oder rechteckigen Tafeln, die bei 162° C. schmelzen. Das Retamin ist schwer löslich in Wasser, Aether und Petroleumäther, leicht löslich in Chloroform. In absolutem Alkohol löst es sich 1 : 20. Rechtsdrehend. Das Retamin verbindet sich mit 1 und 2 Mol. einbasischer Säuren zu krystallisirbaren, physiologisch unwirksamen Salzen. Die Base besitzt ein starkes Reductionsvermögen (Battandier, Malosse).

Dioscorin: $C^{13}H^{19}NO^2$, ist von Boorsma in den Knollen von *Dioscorea hirsuta*, einer japanischen Pflanze, entdeckt. Zur Darstellung wird der salzsäurehaltige Alkoholauszug von Alkohol befreit, der Rückstand in Wasser gelöst, die filtrirte Lösung mit Kalilauge alkalisch gemacht und dann mit Chloroform ausgeschüttelt. Die Reinigung des Alkaloids erfolgt durch Umkrystallisiren des Hydrochlorids aus absolutem Alkohol. Das Dioscorin bildet feine, gelbgrüne, bei 43,5° C. schmelzende, sehr hygroskopische Krystalle, die leicht löslich in Wasser, Alkohol und Chloroform, schwer löslich in Aether, Benzol und Petroleumäther sind. Die Salze des Dioscorins sind krystallisirbar. Mit Schwefelsäure und Jodsäure liefert es eine braungelbe, rasch blau-violett werdende Färbung. Wirkt ähnlich wie Picrotoxin (H. W. Schütte).

Lycorin: $C^{32}H^{32}N^2O^8$, kommt neben Sekisanin: $C^{34}H^{36}N^2O^9$, in den Zwiebeln von *Lycoris radiata* (Japan) vor. Das mit Alkohol von 80 Proc. bereitete Extract wird mit Kalkmilch und Alkohol geschüttelt, das Filtrat, nach dem Ansäuern mit Essigsäure, eingedampft, der Rückstand mit Kalkmilch alkalisch gemacht und mit Essigäther ausgeschüttelt. Dem Essigäther werden hierauf die Alkaloide durch Schütteln mit verdünnter Schwefelsäure entzogen, aus diesem Auszuge durch Soda gefällt und aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt.

Das Lycorin bildet ziemlich grosse, farblose Krystalle, die sich bei 235° C. gelb färben und sich bei 250° C. zersetzen. Es ist schwer löslich in Wasser, Alkohol, Aether und Chloroform. Dasselbe wirkt brechenerregend. Froehde'sches Reagens (s. S. 1368) wird schmutziggrün und dann blau gefärbt.

Das Sekisanin wird den Mutterlaugen des Lycorins durch Aether entzogen. Farblose, bei 200° C. schmelzende, säulenförmige Krystalle (Morishima).

Cheirinin: $C^{18}H^{35}N^3O^{17}$, ist neben dem digitalisartig wirkenden, amorphen Glycosid Cheiranthin in den Samen des Goldlackes, *Cheiranthus Cheiri*, enthalten. Kleine, farblose, bei 73 bis 74° C. schmelzende Nadeln, die schwer löslich in kaltem Wasser, leicht löslich in heissem Wasser, Alkohol, Aether, Chloroform und Essigäther sind. Wirkt chininähnlich (M. Reeb).

Yohimbin: $C^{23}H^{32}N^2O^4$, findet sich neben Yohimbenin: $C^{35}H^{45}N^3O^6$, (0,5 bis 1,3 Proc.), in der aus Westafrika stammenden Yohimberinde. Das mit salzsäurehaltigem Alkohol bereitete Extract wird zur Darstellung dieser Basen mit Wasser verdünnt, die filtrirte Lösung mit Soda übersättigt und mit Aether ausgeschüttelt. Der nach dem Abdestilliren des Aethers verbleibende Rückstand wird hierauf in schwefelsäurehaltigem Wasser gelöst, die filtrirte Lösung mit Soda gefällt und nöthigenfalls mit Chloroform ausgeschüttelt. Die Trennung des Yohimbins und Yohimbenins geschieht durch siedendes Benzol, worin ersteres schwer, letzteres leicht löslich ist.

Das Yohimbin bildet weisse, bei 234° C. schmelzende Nadeln, die sich leicht in Alkohol, Aether und Chloroform, wenig in Benzol lösen. Bei 120 bis 130° C. geht es in das Anhydrid $C^{23}H^{30}N^2O^3$ über, welches auch bei der Ueberführung des Yohimbins in das Hydrochlorid entsteht. Das Yohimbin

ist eine tertiäre Base, welche je eine O . CH^3- und OH-Gruppe enthält. Concentrirte Schwefelsäure löst es ohne Färbung, beim Eintragen eines Körnchens Kaliumdichromat bilden sich jedoch violettrothe Streifen.

Yohimbenin wird am besten durch Lösen in Essigäther und Verdunstenlassen dieser Lösung gereinigt. Schwach gelb gefärbte, bei 135° C. schmelzende, krystallinische Masse (Spiegel, Thoms).

Cannabispräparate.

Die in Indien heimische, in Persien, Arabien und anderen tropischen Ländern cultivirte Pflanze *Cannabis sativa indica* findet sowohl als Genuss- und Berauschungsmittel, als auch als Arzneimittel Verwendung. Die chemische Kenntniss der Pflanze selbst, sowie die der daraus gewonnenen Präparate ist bisher eine sehr dürftige. Die als Cannabin, Oxycannabin, Cannabinon, Tetano-Cannabin bezeichneten Producte sind Gemische von harzartigen Substanzen mit Verbindungen, die vielleicht zu den Alkaloiden in Beziehung stehen. Als chemisches Individuum sind bisher nur das physiologisch unwirksame Cholin (s. S. 710) und Trigonellin (s. S. 1329), sowie das stark giftige Muscarin (Marino-Zuco, Vignolo) aus dem indischen Hanf isolirt worden. Das ätherische Oel s. S. 1205.

Haschisch. Die kurz vor der Fruchtreife gesammelten, entblätterten Zweigspitzen der weiblichen Hanfpflanze, deren Theile durch ein harzartiges Secret dick zusammengeklebt sind, werden in den Productionsländern zu Präparaten verarbeitet, die dort unter den Namen Bhang, Guaza, Gunjah, Ganga, Churrus, Charas, Tchers etc. als Genuss- und Berauschungsmittel ausgedehnte Verwendung finden. Die Bereitung dieser auch mit dem Collectivnamen „Haschisch“ bezeichneten Präparate geschieht in der Weise, dass die getrockneten, harzreichen Zweigspitzen mit indifferenten Zusätzen, bisweilen aber auch mit Tabak und mit Opium zu Pasten verarbeitet werden, die dann zum Kauen oder Rauchen dienen. Die wirksamen Bestandtheile des Haschisch sind bisher unbekannt; Nicotin ist in den reinen Präparaten nicht enthalten.

Das *Extractum Cannabis indicae* und die *Tinctura Cannabis indicae* der *Pharmacop. germ.* dürften wohl die gleichen Bestandtheile enthalten wie der Haschisch.

Als Cannabinum tannicum wird ein Cannabispräparat von E. Merck in den Handel gebracht, über dessen chemische Natur, ja sogar über dessen Bereitungsweise bisher ebenfalls nichts Näheres bekannt ist. Ob in diesem Präparat das Tannat eines Alkaloids oder eines stickstoffhaltigen Glycosids vorliegt, muss dahingestellt bleiben. Jedenfalls macht dasselbe weder in seinem Aeussern, noch in seinem Verhalten den Eindruck einer einheitlichen Substanz.

Das käufliche *Cannabinum tannicum* ist ein amorphes, gelbliches oder bräunlichgraues Pulver von schwachem Hanfgeruch und etwas bitterem, stark adstringirendem Geschmack. Erhitzt, verbrennt es unter starkem Aufblähen und unter Zurücklassung einer geringen Menge einer weissen Asche. In Wasser, Alkohol und Aether ist es nur wenig löslich, dagegen wird es von angesäuertem Wasser in der Wärme, von angesäuertem Alkohol schon in der Kälte ziemlich leicht gelöst. Mit Natronlauge und Aether geschüttelt, giebt das Präparat an letzteren eine Substanz ab, welche beim freiwilligen Verdunsten des Aethers als eine narkotisch und schwach alkalisch riechende, gelbbraune, schmierige Masse zurückbleibt.

Prüfung. Das Präparat rieche nicht betäubend, hinterlasse nicht mehr als 0,1 Proc. Asche und löse sich in der zehnfachen Menge Alkohol, der mit 10 Proc. Salzsäure versetzt ist.

Als Cannabinon, Cannabinol, Cannabindol: $C^{21}H^{26}O^2$ (Word, Spirey, Easterfield), wird ein farbloses Oel bezeichnet, welches der wirksame Bestandtheil des Haschisch sein soll. Dasselbe wird durch fractionirte Destillation des ätherischen Auszuges gewonnen. Es siedet bei 80 mm Druck bei 280 bis 290° C. Sein Acetylderivat, $C^{21}H^{25}(C^2H^3O)O^2$, bildet farblose, bei 75° C. schmelzende Krystalle. Durch Einwirkung von Salpetersäure auf Cannabinon, sowie bei der Oxydation der Hanfharze mit Salpetersäure soll krystallisirbares, bei 175 bis 176° C. schmelzendes, sublimirbares Oxycannabin: $C^{20}H^{20}N^2O^7$, entstehen (Bolas, Francis). Nach anderen Angaben kommt dem Oxycannabin die Formel $C^{10}H^{10}NO^4$, bezw. $C^{11}H^{11}NO^4$ zu.

Tetano-Cannabin oder Tetanin soll ein Hanfalkaloid von unbekannter Zusammensetzung und strychninartiger Wirkung sein.

Das Abrotanin: $C^{21}H^{22}N^2O$, des Krautes von *Artemisia abrotanum* soll nach Giacosa in seinem Verhalten und in seiner Wirkung dem Chinin entsprechen.

Andromedotoxin findet sich in den Blättern und dem Holz von *Andromeda japonica*, *A. polifolia*, in den Blättern und Blumen von *A. Catesbaci*, in den Blättern und jungen Zweigen von *A. Caliculata L.*, in den Blättern und Blumen von *Azalea indica*, von *Rhododendron maximum* und *Rh. ponticum*, in den Blättern von *Rhododendron arboreum* und anderer Rhododendronarten (nicht aber in *Rhododendron ferrugineum* und *Rh. hirsutum*), in den Blättern von *Kalmia angustifolia* und *lanceolata*, von *Monotropa uniflora*, von *Picris formosa* und *ovalifolia*. Es bildet eine farblose, geruchlose, glasglänzende, amorphe Masse, welche wenig in kaltem Wasser, leichter in heissem Wasser, leicht in Alkohol und Chloroform löslich ist. Concentrirte Schwefelsäure löst das Andromedotoxin mit rother, Froehde'sches Reagens mit rother, bald in Blau übergehender Farbe. Fehling'sche Kupferlösung und ammoniakalische Silberlösung werden durch das Alkaloid reducirt. Das Andromedotoxin wirkt stark giftig (Plugge).

Imperialin: $C^{35}H^{60}NO^4$ (?), ist in den Zwiebeln von *Fritillaria imperialis* (0,08 bis 0,12 Proc.) enthalten. Es bildet kurze, farblose, bei 254° C. schmelzende Nadeln, die unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und in Chloroform sind (Fragner).

Fleischbasen. Aus frischem Ochsenfleisch isolirte Gautier folgende Basen: Xanthokreatinin: $C^5H^{10}N^4O$, dünne, schwefelgelbe, in Wasser leicht lösliche Nadeln; Chrysokreatinin: $C^5H^8N^4O$, orangegelbe, in Wasser wenig lösliche Krystalle; Amphikreatinin: $C^8H^{19}N^7O^4$, hellgelbe, in Wasser wenig lösliche, schiefe Prismen; Pseudoxanthin: $C^4H^5N^5O$, hellgelbes, dem Xanthin ähnliches Krystallpulver; eine schwache Base: $C^{11}H^{24}N^{10}O^5$ (dünne Tafeln), und eine schwache Base: $C^{12}H^{25}N^{11}O^5$ (seidenglänzende Nadeln).

Ueber die in dem Ochsenfleisch, bezüglich in dem Fleischextract vorkommenden stickstoffhaltigen Säuren: Inosinsäure und Fleischsäure, s. dort.

Salamanderalkaloide. Aus dem Hautsecret des Erdsalamanders, *Salamandra maculosa*, isolirte E. S. Faust zwei stark giftige Basen, Samandarin: $C^{26}H^{40}N^2O$, und Samandaridin: $C^{20}H^{31}NO$. Die zerkleinerten Thiere werden zur Gewinnung dieser Basen mit heissem, essigsäurehaltigem Wasser extrahirt, die Auszüge mit Bleiessig gefällt, das Filtrat wird mit verdünnter Schwefelsäure entbleit und dann mit Phosphowolframsäure von Alkaloiden befreit. Der so gewonnene Niederschlag wird durch Barythydrat zer-

legt, das Filtrat, nach Entfernung des überschüssigen Barythydrats durch CO^2, zum Syrup eingedampft und letzterer mit Alkohol extrahirt. Die weitere Reinigung und Trennung der Basen geschieht durch Ueberführung in die Sulfate. Das Samandarinsulfat: $(C^{26}H^{40}N^2O)^2H^2SO^4$, krystallisirt in kleinen, leicht löslichen, sternförmig gruppirten Nadeln. Linksdrehend. Liefert beim Kochen mit starker Salzsäure eine blaue Färbung. Das Samandaridinsulfat: $(C^{20}H^{31}NO)^2H^2SO^4$, bildet rhombische, in Wasser und Alkohol schwer lösliche Tafeln. Optisch inactiv. Bei der Destillation mit Zinkstaub liefert es Isochinolin. Mit Salzsäure gekocht, liefert es auch eine Blaufärbung. Das Samandaridin ist in grösserer Menge in den Salamandern enthalten, als das Samandarin, ist aber weniger giftig.

Hefealkaloid: $C^{13}H^{20}N^4$, soll in vergohrenem Rohrzucker, bei Anwendung von Presshefe, vorkommen und aus der eingedampften, angesäuerten Flüssigkeit durch wolframsaures Natrium gefällt werden können (Oser).

Ricinin: $C^{17}H^{18}N^4O^4$, (nach Evans $C^{16}H^{16}N^4O^4$), neben Ricin (siehe dort) der giftige Bestandtheil der Samen von *Ricinus communis*, ist in den Samenschalen zu 0,15, in den Pressrückständen zu 0,03 Proc. enthalten. Zur Darstellung des Ricinins zieht man diese Materialien mit siedendem Wasser aus, dampft diese Auszüge zur Extractdicke ein und extrahirt diese Masse dann mit Alkohol. Der alkoholische Auszug wird hierauf verdunstet, der Rückstand mit verdünnter Natronlauge behandelt und das restirende Ricinin schliesslich aus heissem Wasser oder aus Alkohol umkrystallisirt. Das Ricinin bildet farblose, glänzende, bei 194° C. schmelzende Tafeln, welche sich in Wasser, Alkohol, Aether und Chloroform mit neutraler Reaction lösen. Beim vorsichtigen Erhitzen sublimirt es ohne Zersetzung. Das Ricinin bildet mit Säuren keine Salze. Durch Jod-Jodkaliumlösung und durch Quecksilberchloridlösung wird es gefällt, nicht dagegen durch die sonstigen allgemeinen Alkaloidreagentien. Concentrirte Schwefelsäure löst es in der Kälte farblos, in der Wärme mit bordeauxrother Farbe. $K^2Cr^2O^7$ ruft in der Lösung des Ricinins in concentrirter Schwefelsäure eine intensiv grüne Färbung hervor (M. Soave).

Ricidin: $C^{12}H^{13}N^3O^3$, ist nach E. Schulze zu 3,5 Proc. in den Kotyledonen von Ricinuskeimpflanzen, welche mehrere Wochen im Dunkeln vegetirt haben, enthalten und kann denselben durch Alkohol von 95 Proc. entzogen werden (s. S. 790). Kleine, farblose, bei 193° C. schmelzende Prismen, nach Evans identisch mit Ricinin.

Wenig bekannte Alkaloide.

Die Zahl der bisher wenig charakterisirten Alkaloide ist eine nicht unbeträchtliche. Es zählen hierzu z. B. die Basen der Loturinde, der Rinde der in Indien heimischen *Symplocos racemosa* — irrthümlicher Weise auch als *China californica* oder *China nova brasilicnsis* bezeichnet —, das krystallisirbare und sublimirbare (Schmelzp. 234° C.) Loturin und Colloturin, sowie das amorphe Loturidin (Hesse). Hierzu gehört ferner das Argemonin der *Argemone mexicana*, welches nach Charbonnier aus Morphin besteht, wahrscheinlich aber mit dem Protopin (s. S. 1517) identisch ist; das nach H. Schulze krystallisirbare Agrostemmin der Samen von *Agrostemma Githago*; das amorphe Agarythrin des *Agaricus ruber* (Phipson); das nach Schuchardt amorphe Alangin der Wurzel und der Rinde von *Alangium Lamarckii*; das Amaryllin der Zwiebel von *Amaryllus formosissima* und das Belamarin der Zwiebel von *Amaryllus Belladonna*, Basen, die nach Fragner beide krystallisirbar sind; das amorphe Asimin der Samen von *Asimina tribola* (Lloyd); das Azadirin der *Melia Azadirachta* (Piddington);

das Anchietin der Wurzelrinde von *Anchietea salubris*, welches nach Peckolt in gelben Nadeln krystallisirt; das Apyrin der Nüsse von *Cocos nucifera* und *C. lapidea* (Bizio); das krystallisirbare Anthemin der *Anthemis arvensis* (Pattone); das Atherospermin der *Atherosperma moschatum* (Zeyer); das Boldin der Blätter von *Pennius boldus* (Chile), Bourgoin, Verne; das Cicutin der Wurzel von *Cicuta virosa* (Polex); das Chaerophyllin der Früchte von *Chaerophyllum bulbosum* (Polstorff); das amorphe Crossopterin der Rinde von *Crossopteris Kotschyana* (Hesse); das Cynapin der *Aethusa Cynapium* (Ficinus); das Bocconin der *Bocconia frutescens*, einer Papaveracee, welches anscheinend den Chelidoniumbasen nahesteht (Battandier); das Eupatorin der Blätter und Blüthen der *Eupatorium cannabinum* und von *Eupatorium perfoliatum* (Righini); das krystallinische Hymenodyctin: $C^{23}H^{40}N^2$, der Rinde von *Hymenodyction excelsum* (Naylor); das krystallisirbare Esenbeckin der Rinde von *Esenbeckia febrifuga* (Am Ende); das Isopyrin und das Pseudoisopyrin der Wurzel von *Isopyrum thalictroïdes* (Hartsen); das krystallisirbare, bei 77° C. schmelzende Jambosin: $C^{10}H^{15}NO^3$, der Wurzelrinde von *Myrtus Jambosa* (Gerrard); das Hederin der Samen von *Hedera Helix* (Vandamme, Chevallier); das Majalin der *Convallaria majalis* (St. Martin); das Morrenin der Wurzel von *Morrenia brachystephana* (Arata, Gelzer); das amorphe Nupharin: $C^{18}H^{24}N^2O^2$, der Wurzel von *Nymphaea alba* und *N. lutea* (Grüning); das amorphe Melonenemetin der *Cucumis Melo* (Torosiewicz); das dem Erythrophleïn (siehe S. 1535) nahestehende amorphe Muawin der Rinde des Muawibaumes (E. Merck); das amorphe Nandinin der Wurzelrinde von *Nandina domestica* (Eykman); das Oroxylin der Rinde von *Oroxylum indicum*, welches grosse, gelbe, bei 229° C. schmelzende Krystalle bilden soll (Naylor, Chaplin); das harzartige Oenanthin des Krautes von *Oenanthe fistulosa* (Gerding); das widerlich riechende, syrupartige Paronchynin der *Herniaria glabra* (Schneegans); das flüchtige Pastinacin der Samen von *Pastinaca sativa* (Wittstein); das giftige, krystallisirbare Palicourin der *Palicourea Markgrafii* (Peckolt); das amorphe Pupin: $C^{14}H^{20}N^2O^5$, der Häute einiger Lepidopterenpuppen (Griffiths); das amorphe Pyrarin der Rinde von *Pyrus s. Sorbus Aria* (Zanon); das Saracenin der Wurzel von *Sarracenia purpurea* (St. Martin); das amorphe Sapotin der Rinde von *Achras Sapota* (Bernou); das giftige, krystallisirbare Temulin: $C^7H^{12}N^2O$, der Samen von *Lolium temulentum* (Hofmeister); das krystallisirbare Thalictrin aus *Thalictrum macrocarpum* (Doassans); das Trianospermin und das Trianospermatin der Wurzel von *Trianosperma ficifolia* (Peckolt); die Alkaloide der Wurzelrinde von *Xanthoxylon senegalense*, von denen das eine Aehnlichkeit mit dem Berberin hat (vergl. S. 1438); das Tylophorin der *Tylophora asthmatica* (Hooper); das Valerianin und das Chatenin der Wurzel von *Valeriana officinalis* (Waliscewski); das Viticin und das Castin der Frucht von *Vitex Agnus castus* (Landerer), nach Schneegans sind diese Früchte alkaloidfrei; das amorphe Violin der Wurzel von *Viola odorata* (Boullay) etc.

Zahlreiche, bisher jedoch noch nicht näher studirte Alkaloide finden sich auch nach M. Greshoff, W. G. Boorsma u. A. in den vielfach durch toxische Wirkung ausgezeichneten Pflanzen von Niederländisch-Indien.

Ptomaïne.

Syn.: Septicine, Leichenalkaloide, animalisches Chinioidin.

Mit obigen Namen bezeichnet man eine Anzahl von basischen Stoffen, welche in Leichentheilen, besonders in den Eingeweiden exhumirter Cadaver,

vermuthlich in Folge einer Zersetzung von Eiweisskörpern, oder als basische Stoffwechselproducte der Bacterien, vorkommen. Da diese Stoffe nicht allein die Mehrzahl der allgemeinen Reactionen der Pflanzenbasen liefern, sondern sogar in ihrem chemischen und physiologischen Verhalten einigen bestimmten Alkaloiden sehr nahe stehen, so sind dieselben für die toxikologisch-chemische Analyse, und zwar speciell für die Ausmittelung der Alkaloide, von hoher Bedeutung. Diese Bedeutung ist nicht nur eine theoretische, sondern sie ist schon mehrfach zu einer praktischen geworden, indem Sachverständige Ptomaïne für ein Pflanzenalkaloid hielten und hierdurch das Leben angeklagter Individuen auf das Bedenklichste gefährdeten. Einzelne von diesen Ptomaïnen scheinen giftig zu sein, andere sind es nicht; einige derselben sind flüssig und flüchtig, andere flüssig und nicht flüchtig und wieder andere fest und krystallinisch. Auf der Zunge verursachen sie meist Vertaubung; ihr Geschmack ist ein scharfer, jedoch keineswegs bitterer. Ihr Verhalten gegen Lösungsmittel ist ein sehr verschiedenes; einige werden von Aether aus saurer und aus alkalischer Lösung aufgenommen, andere werden nur durch Chloroform oder Amylalkohol ausgezogen, und wieder andere werden von keinem dieser Lösungsmittel den zu extrahirenden Massen entzogen, sondern verbleiben in dem Ausschüttelungsrückstand. Manche Ptomaïne sind sehr leicht oxydirbar, so dass sie schon beim Verdunsten der zum Ausschütteln benutzten Lösungsmittel theilweise zersetzt und in Producte umgewandelt werden, welche in schwefelsäurehaltigem Wasser schwer löslich sind. Das Verhalten der Ptomaïne gegen die allgemeinen Alkaloidreagentien ist nicht immer dasselbe, so dass einige mit Platinchlorid, Goldchlorid, Quecksilberchlorid, Gerbsäure, Cadmiumjodid-Jodkalium Niederschläge geben, andere dagegen wieder nicht. Mit jodhaltiger Jodwasserstoffsäure liefern sie meist krystallisirbare Verbindungen. Im Allgemeinen zeichnen sie sich durch stark reducirende Eigenschaften aus; sie führen z. B. Ferricyankalium in Ferrocyankalium über. Da jedoch verschiedene Pflanzenbasen in mehr oder minder starkem Maasse das gleiche Verhalten zeigen, so ist dasselbe nicht zur Erkennung oder Identificirung der Ptomaïne verwendbar. Mit verschiedenen Reagentien liefern sie Farbenreactionen, welche denen einzelner Pflanzenbasen, wie z. B. dem Delphinin, Aconitin, Morphin, Codeïn, sehr ähnlich sind. Gewöhnlich ist es jedoch nur die eine oder die andere der charakteristischen Reactionen einer Pflanzenbase, welche mit denen eines Ptomaïns eine gewisse Aehnlichkeit hat, wogegen die übrigen keinerlei Aehnlichkeit damit zeigen. Auch in der physiologischen Wirkung unterscheiden sich die Ptomaïne meist sehr wesentlich von denjenigen Pflanzenbasen, mit welchen sie äusserlich oder durch diese oder jene Reaction in gewisser Beziehung zu stehen scheinen. Die Einzelkenntniss der Ptomaïne ist in Anbetracht der Verschiedenartigkeit, welche sie in dem chemischen, physikalischen und physiologischen Verhalten zeigen, je nachdem sie unter diesen oder jenen Bedingungen entstanden sind, noch eine sehr unvollständige. Um sich daher in gerichtlich-chemischen Fällen bei der Ausmittelung von Alkaloiden vor einer Verwechslung von Ptomaïnen mit Pflanzenbasen nach Möglichkeit zu schützen, ist es ein absolutes Erforderniss, das Verhalten des abgeschiedenen alkaloidartigen Stoffes nicht nur durch einzelne Reactionen mit einer bestimmten Pflanzenbase zu identificiren, sondern die Gesammtzahl der von letzterer bekannten Reactionen hierbei in Vergleich zu ziehen, eventuell sich sogar noch nach neuen übereinstimmenden, bezüglich unterscheidenden Merkmalen umzusehen. Mit der chemischen und physikalischen Prüfung hat ferner ein sorgfältiges Studium der physiologischen Wirkung des fraglichen Körpers stets Hand in Hand zu gehen.

Es ist bisher kein Ptomaïn sicher bekannt, welches in seinen physikalischen Eigenschaften, seinen gesammten Reactionen, seiner physiologischen Wirkung, sowie der Art seiner Abscheidung vollständig mit einem Pflanzengift übereinstimmt.

Ein Reagens oder ein Verhalten, durch welches die Ptomaïne scharf von den Alkaloiden unterschieden oder getrennt werden könnten, ist bisher nicht bekannt. Auch die Angaben von Tamba und Hilger, dass die Ptomaïne in ätherischer Lösung durch ätherische Oxalsäurelösung nicht, die meisten Alkaloide dagegen gefällt werden sollen, scheint nicht allgemein gültig zu sein, wenigstens wird Cadaverin auch hierbei gefällt.

Coniinähnliche Ptomaïne sind verhältnissmässig häufig, jedoch mit abweichenden Eigenschaften, in den Eingeweiden von stark in Fäulniss übergegangenen, längere Zeit beerdigten Cadavern gefunden worden. Diese Ptomaïne sind farblose oder schwach gelb gefärbte, stark alkalisch reagirende Flüssigkeiten von mehr oder minder deutlich ausgeprägtem Coniingeruch und meist von scharfem, tabakartigem Geschmack. Ein Theil dieser coniinartigen Ptomaïne ist nicht giftig, ein anderer Theil derselben wirkt toxisch, jedoch ist es bisher unentschieden, ob die physiologische Wirkung mit der des echten Coniins übereinstimmt. Es zerfallen dieselben ferner in flüchtige und nicht flüchtige; in wasserlösliche, deren Lösung ähnlich der des Coniins beim Erwärmen getrübt wird, und in wasserunlösliche; in solche, die aus saurer und aus alkalischer Lösung mit Aether ausgeschüttelt werden können, und solche, die nur aus alkalischer Flüssigkeit in ätherische Lösung gehen. In dem Verhalten gegen die allgemeinen Alkaloidreagentien stimmen die coniinartigen Ptomaïne mit dem echten Coniin meist überein. Schwanert beobachtete ein solches, welches das Froehde'sche Reagens beim Erwärmen nach kurzer Zeit prachtvoll blau färbte. Selmi will sogar ein Ptomaïn aufgefunden haben, welches chemisch und physiologisch mit dem echten Coniin übereinstimmte. Die Richtigkeit dieser Angabe vorausgesetzt, dürfte es allerdings unter Umständen für den Gerichtschemiker schwierig sein, zu entscheiden, ob ein nach dem Stas-Otto'schen Verfahren (s. S. 1365) aus Leichentheilen abgeschiedenes flüssiges Alkaloid echtes Coniin oder nur ein coniinartiges Ptomaïn ist. In einem derartigen Fall wird nur die Art der Krankheit und des Todes, sowie der Sectionsbefund eine Entscheidung ermöglichen. Eine analytische Prüfung, im Verein mit einer physiologischen, wird jedoch mit Sicherheit immer zu einer Entscheidung führen, wenn die Untersuchung bald nach dem Tode des betreffenden Individuums zur Ausführung gelangt, mithin durch vorgeschrittene Fäulniss eine Bildung von Ptomaïnen noch nicht veranlasst worden ist.

Ein dem Nicotin ähnlich reagirendes, in Aether lösliches Ptomaïn von curareartiger Wirkung ist von Tamba aus gefaultem Pferdefleisch isolirt worden. Aus gefaulten Seepolypen schied Oechsner de Coninck ein angenehm, nach blühendem Ginster riechendes, gegen 230° C. siedendes Ptomaïn: $C^{10}H^{15}N$, ab, welches bei der Oxydation Nicotinsäure (s. S. 1330) lieferte.

Ein dem Aconitin in dem Verhalten gegen Schwefelsäure und Phosphorsäure ähnliches Ptomaïn, welches von Aether aus alkalischer Lösung aufgenommen wurde, ist von Mecke beobachtet.

Ein mit dem Delphinin von italienischen Sachverständigen verwechseltes Ptomaïn stimmte mit jenem Alkaloid insofern überein, als es beim Erwärmen mit Phosphorsäure eine Rothfärbung, und bei Berührung mit concentrirter Schwefelsäure eine rothbraune Färbung lieferte. Es unterschied sich davon jedoch im Geschmack und in der physiologischen Wirkung, sowie auch in dem Verhalten gegen Schwefelsäure und Bromwasser und

gegen Froehde's Reagens (fehlende Rothfärbung, vergl. S. 1433). Die ätherische Delphininlösung giebt ferner mit frisch bereiteter ätherischer Lösung von neutralem Platinchlorid einen weissen, flockigen Niederschlag, welcher sich in einem gleichen Volumen absoluten Alkohols nicht löst; im Weiteren liefert sie mit Gold-Natriumthiosulfat einen Niederschlag. Das delphininartige Ptomaïn lieferte letztere beiden Reactionen nicht.

Selmi beobachtete ferner ein Ptomaïn, welches mit dem Morphin bezüglich der Fähigkeit, aus Jodsäurelösung Jod frei zu machen, übereinstimmte, welches jedoch in der physiologischen Wirkung, sowie in dem übrigen Verhalten gegen Agentien keinerlei Aehnlichkeit mit dem Morphin zeigte. Aehnliches gilt von einem Ptomaïn, welches beim Lösen in concentrirter Salzsäure, der eine geringe Menge concentrirter Schwefelsäure zugesetzt ist, und Eindampfen bei 100 bis 120° C., entsprechend dem Codeïn, einen roth gefärbten Rückstand lieferte, welches aber in seinen sonstigen Reactionen keinerlei Uebereinstimmung mit letzterem Alkaloid zeigte.

Von Ciotto ist ein Ptomaïn beobachtet worden, welches mit dem Strychnin in dem Verhalten gegen Schwefelsäure und Kaliumdichromat eine grosse Aehnlichkeit zeigte, welches jedoch nicht den intensiv bitteren Geschmack jener Base besass und auch nicht die tetanische Wirkung derselben ausübte.

Zu den Ptomaïnen gehört mit Wahrscheinlichkeit auch das krystallisirbare Alkaloid, welches von Sonnenschein und Zülzer aus putriden Flüssigkeiten abgeschieden wurde. Dasselbe steht sowohl äusserlich als auch zum Theil durch die physiologische Wirkung — Pupillenerweiterung, Beschleunigung der Herzthätigkeit — dem Atropin und Hyoscyamin nahe. Dasselbe liefert jedoch die Vitali'sche Reaction (s. S. 1447) sehr undeutlich. In neuerer Zeit sind mehrfach atropinartig wirkende Ptomaïne, Ptomatropine, aus faulem Fleisch, Fisch, Wurst etc. abgeschieden worden, die jedoch chemisch und zum Theil auch physiologisch gewisse Verschiedenheiten vom wirklichen Atropin zeigten.

Auch das von Schmiedeberg und Bergmann aus putriden Flüssigkeiten, insbesondere aus gefaulter Hefe, isolirte, stark basische, giftig wirkende Sepsin gehört zur Gruppe der Ptomaïne. Aehnliches gilt von dem tetanisirend wirkenden, sich dem Strychnin auch in den Reactionen anschliessenden Alkaloid, welches im verdorbenen Mais aufgefunden ist. Ueber ein dem Colchicin ähnliches Ptomaïn siehe S. 1414. Auch das sogenannte Wurstgift (siehe unten), Fischgift, Muschelgift, Mehlgift und Käsegift (Tyrotoxin) dürften in naher Beziehung zu den Ptomaïnen stehen. Das Gleiche gilt von den Leucomaïnen, welche Gautier im Speichel, in den Excrementen, im Schlangengift auffand.

Als basische Stoffwechselproducte der Bacterien sind besonders von Brieger, Gautier, Guareschi, Nencki, Oechsner de Coninck, Marino-Zuco, Finkler, Griffiths und Anderen aus faulendem Fleisch und anderen eiweisshaltigen, in Zersetzung begriffenen Producten die nachstehenden Basen isolirt worden. Dieselben gehören meist der Fettkörperclasse, und nur wenige der Gruppe der aromatischen Verbindungen an:

Methylamin: $NH^2.CH^3$; Dimethylamin: $NH(CH^3)^2$ (giftige Wurst, faule Hefe, fauler Leim, faule Fische); Trimethylamin: $N(CH^3)^3$; Aethylamin: $NH^2.C^2H^5$; Diäthylamin: $NH(C^2H^5)^2$; Triäthylamin: $N(C^2H^5)^3$ (faule Fische); Propylamin: $NH^2.C^3H^7$ (fauler Leim); Tetanotoxin: $C^5H^{11}N$, giftig (Culturen des *Tetanusbacillus*); Collidin: $C^8H^{11}N$ (fauler Leim); Hydrocollidin: $C^8H^{13}N$, sehr giftig (faule Makrelen, faules Pferdefleisch); Parvolin: $C^9H^{13}N$ (faule Makrelen); Corindin (?): $C^{10}H^{15}N$,

giftig (faules Fibrin); Spermin: C^2H^5N, ungiftig, Choleraculturen; Aethylidendiamin: $C^2H^8N^2$, giftig (faule Dorsche); Putrescin: $C^4H^{12}N^2$ (faules Fleisch, Leichen etc.); Cadaverin: $C^5H^{14}N^2$ (faules Fleisch, faule Fische etc.); Neuridin: $C^5H^{14}N^2$, ungiftig (Leichen, verdorbene Wurst etc.); Saprin: $C^5H^{14}N^2$, ungiftig (Leichen); Methylguanidin: $C^2H^7N^3$, giftig (faules Fleisch, Choleraculturen); Mydin: $C^8H^{11}NO$, nicht giftig (menschliche Leichen); Neurin: $C^5H^{13}NO$ (s. S. 712), giftig (faules Fleisch); Cholin: $C^5H^{15}NO^2$ (s. S. 710), nicht giftig (verdorbene Leberwürste); Betaïn: $C^5H^{11}NO^2 + H^2O$ (s. S. 412), nicht giftig (Miesmuschel); Muscarin: $C^5H^{15}NO^3$, giftig (faule Dorsche); Mydatoxin: $C^6H^{13}NO^2$, giftig (faules Fleisch, Leichen); Mytilotoxin: $C^6H^{15}NO^2$, giftig (giftige Miesmuschel); Gadinin: $C^7H^{17}NO^2$, giftig (faule Dorsche); Typhotoxin: $C^7H^{17}NO^2$, giftig (Typhusculturen); Pyocyanin: $C^{14}H^{14}NO^2$, ungiftig (blauer Eiter); Tetanin: $C^{13}H^{30}N^2O^4$, giftig (Tetanusculturen); giftige, bisher unbenannte Basen aus faulendem Fleisch: $C^{17}H^{28}N^4$; $C^5H^{11}NO^2$; $C^6H^{15}NO^2$; $C^7H^{18}N^2O^2$; $C^5H^{12}N^2O^2$; $C^{14}H^{20}N^2O^4$ (faules Fibrin). Die krystallisirbare Base $C^9H^9NO^4$ des Harns von Influenzakranken und das krystallisirbare Ptomaïn $C^8H^5NO^3$ des Harns von Carcinomkranken; das giftige, in Tafeln krystallisirende Erysipelin des Harns bei Erysipelas; das Pleuricin: $C^5H^6N^2O^2$, des Harns von Pleuritiskranken.

Ueber die Toxalbumine (siehe dort).

O. Bitterstoffe.

Mit dem Namen „Bitterstoffe“ pflegt man eine grosse Anzahl stickstofffreier, aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bestehender, bitter schmeckender, farbloser oder doch nur wenig gefärbter Verbindungen zusammenzufassen, welche fertig gebildet im Pflanzenreiche vorkommen. Die Kenntniss der Mehrzahl dieser Körper ist vorläufig noch eine sehr lückenhafte; es ist jedoch mit hoher Wahrscheinlichkeit anzunehmen, dass bei einem eingehenden Studium diese Classe von heterogenen Verbindungen allmählich vollständig als solche verschwindet, da nach Erforschung ihrer Constitution es gelingen wird, sie in die verschiedenen Gruppen wohl charakterisirter organischer Körper einzureihen.

Obschon die Bitterstoffe in fast allen Pflanzenfamilien vorkommen, so giebt es doch einige, welche sich durch Reichthum und Mannigfaltigkeit an diesen Verbindungen besonders auszeichnen (wie z. B. die Familien der Compositen, der Labiaten, der Gentianeen), während andere nur vereinzelte Vertreter davon aufzuweisen haben (z. B. die Familie der Gramineen, der Leguminosen, der Papaveraceen, der Solaneen, sowie die Krytogamen).

Die Darstellungsweise der Bitterstoffe ist entsprechend den Eigenschaften derselben eine sehr verschiedene. Die Anwendung hoher Temperatur, starker Mineralsäuren, ätzender Alkalien, sowie oxydirend wirkender Agentien ist hierbei im Allgemeinen möglichst zu vermeiden. Einige Bitterstoffe scheiden sich bereits beim vorsichtigen Eindampfen der wässerigen oder alkoholischen, eventuell zuvor durch Thierkohle entfärbten Auszüge der betreffenden Pflanzentheile in nahezu reiner Gestalt aus (z. B. Aloïn, Pikrotoxin), andere werden bei der Digestion ihrer wässerigen Lösung mit reiner Thierkohle von letzterer aufgenommen und können derselben, nach dem Auswaschen mit kaltem Wasser, durch Auskochen mit Alkohol wieder entzogen werden (z. B. Marubiin, Gentiopikrin). Manche Bitterstoffe können auch durch Gerbsäure, andere durch neutrales oder basisches Bleiacetat aus ihren

wässerigen Lösungen abgeschieden und alsdann aus jenen Niederschlägen weiter isolirt werden.

Eigenschaften. Die Bitterstoffe bilden feste, meist krystallisirbare, zum Theil jedoch auch amorphe Körper von neutraler oder schwach saurer Reaction. Ihr Geschmack ist meist ein ausgeprägt bitterer, ihre physiologische Wirkung bisweilen eine stark giftige. In Wasser sind sie nur zum Theil löslich, die darin schwer- oder unlöslichen werden jedoch leicht von Alkohol, Aether oder Chloroform aufgenommen. Gegen Agentien verhalten sie sich ziemlich indifferent; nur sehr wenige liefern mit Basen oder mit Säuren krystallisirbare Verbindungen, die Mehrzahl derselben wird dagegen, namentlich wenn jene Agentien in der Wärme darauf einwirken, ohne Bildung von Zucker in harzartige Massen verwandelt, einige werden auch in einfachere Verbindungen gespalten (z. B. Peucedanin, Laserpitin). Starke Salpetersäure führt einige der Bitterstoffe zunächst in Nitroverbindungen über, um jedoch bei weiterer Einwirkung meist reichliche Mengen von Oxalsäure zu erzeugen. Letztere Säure wird auch nicht selten gebildet beim Schmelzen der Bitterstoffe mit Kali- oder Natronhydrat.

Einige Bitterstoffe finden als solche arzneiliche Anwendung, andere bedingen die Wirksamkeit zahlreicher arzneilich angewendeter Pflanzen und Pflanzenproducte.

Untersuchung des Biers etc. auf fremde Bitterstoffe nach Dragendorff. 2 Liter des zu prüfenden Biers werden im Wasserbade bis auf die Hälfte eingedampft, die noch heisse Flüssigkeit wird mit so viel stark basischen Bleiacetats (eventuell mit gewöhnlichem Bleiessig und etwas Ammoniak) versetzt, als dadurch noch ein Niederschlag entsteht, und das entstandene Präcipitat, geschützt vor dem zersetzenden Einfluss der atmosphärischen Kohlensäure, rasch abfiltrirt. Ein Auswaschen des Niederschlages ist nicht rathsam. Je reicher der angewendete Bleiessig an Bleioxyd ist, um so vollständiger werden die Hopfenbestandtheile aus dem Bier entfernt. Aus dem Filtrat wird sodann der Bleiüberschuss durch Zusatz der erforderlichen Menge Schwefelsäure beseitigt; ein schnelles Sedimentiren des ausgeschiedenen Bleisulfats wird erreicht, wenn man der Flüssigkeit vor dem Zusatz der Schwefelsäure circa 40 Tropfen einer wässerigen Gelatinelösung (1 : 20) zumischt. Die abermals filtrirte Flüssigkeit darf, wenn das geprüfte Bier unverfälscht war, nicht mehr bitter schmecken. Zur weiteren Untersuchung wird dieselbe hierauf mit so viel Ammoniak versetzt, dass alle Schwefelsäure und ein Theil der Essigsäure neutralisirt werden (Methylanilinviolettlösung darf durch einige Tropfen nicht mehr blau gefärbt werden, vergl. S. 367) und alsdann auf 250 bis 300 ccm verdunstet. Der Rückstand wird, um Dextrin etc. zu fällen, mit 4 Vol. absoluten Alkohols gemischt, die Mischung gut durchgeschüttelt und nach 24stündigem Stehen im Keller filtrirt. Nachdem aus dem Filtrat der grösste Theil des Alkohols wieder abdestillirt ist, schüttelt man zunächst die saure Flüssigkeit nach einander mit Petroleumäther, Benzol und Chloroform aus und wiederholt alsdann die Ausschüttelung mit diesen drei Lösungsmitteln in der angegebenen Reihenfolge, nachdem die wässerige Flüssigkeit durch Ammoniakzusatz alkalisch gemacht ist. Reines Bier, aus Malz und Hopfen bereitet, zeigt bei der Behandlung nach obigen Angaben folgendes Verhalten:

Petroleumäther (Siedep. 33 bis 60° C.) nimmt nur geringe Mengen fester und flüssiger Bierbestandtheile auf, darunter den in jedem Bier enthaltenen Fusel. Der Geschmack des Verdunstungsrückstandes ist kaum bitterlich; er wird durch reine concentrirte Schwefelsäure, durch Schwefelsäure und Zucker, sowie durch Salpetersäure nur gelblich, durch concentrirte Salz-

säure nahezu farblos gelöst. Benzol entzieht dem Bier nur geringe Mengen einer harzartigen, nur schwach bitterlich schmeckenden Substanz, welche gegen die erwähnten Säuren sich ähnlich wie der Rückstand des Petroleumätherauszuges verhält und welche in verdünnter Schwefelsäure (1 : 50) gelöst mit den gewöhnlichen Alkaloidreagentien, wie Jod- und Bromlösung, Kalium-Quecksilberjodid, Kalium-Cadmiumjodid, Gold-, Platin-, Eisen- und Quecksilberchlorid, Pikrinsäure, Gerbsäure und Kaliumdichromat keine Niederschläge liefert, auch Goldchlorid beim Erwärmen nicht reducirt. Mit Phosphomolybdänsäure giebt sie erst nach einiger Zeit eine sehr geringe Trübung. Chloroform verhält sich ähnlich dem Benzol. Aus der ammoniakalisch gemachten, von Chloroform zuvor befreiten Flüssigkeit nimmt Petroleumäther so gut wie nichts auf. Benzol entzieht ihr nur Spuren einer Substanz, die bisweilen aus ätherischer Lösung krystallisirt, welche jedoch keine charakteristischen Farbenreactionen zeigt und keine physiologische Wirkung ausübt.

Folgende Hopfensurrogate lassen sich nach der beschriebenen Methode im Bier nachweisen:

Wermuth: In dem Petroleumätherauszug der sauren Flüssigkeit findet sich ätherisches Oel, welches an seinem Geruch erkannt werden kann, und ein Theil des Bitterstoffes. Concentrirte Schwefelsäure färbt den Verdunstungsrückstand braun; beim längeren Stehen geht die Färbung in Violett über. Schwefelsäure und etwas Zucker erzeugen allmählich eine rothviolette Lösung. Wird ein Theil des Verdunstungsrückstandes in wenig Wasser gelöst, so reducirt die filtrirte Lösung ammoniakalische Silberlösung, während sie mit Goldchlorid und Kalium-Quecksilberjodid Fällungen, mit Gerbsäure, Jod-Jodkalium- und Quecksilberoxydulnitrat nur schwache Trübungen liefert. Benzol und Chloroform nehmen ebenfalls Bitterstoff auf, welcher die gleichen Reactionen liefert.

Ledum palustre (Porst): Petroleumäther entzieht das charakteristisch riechende ätherische Oel. Benzol und Chloroform nehmen amorphe, bitter schmeckende Massen auf, welche mit Schwefelsäure und Zucker dunkel rothviolette Lösungen geben und, mit verdünnter Schwefelsäure (1 : 10) gekocht, den eigenartigen Geruch nach Ericinol entwickeln. Goldchlorid und alkalische Kupferlösung werden reducirt, Jod-Jodkalium und Gerbsäure bewirken Fällungen. Die Ausschüttelungen mit Benzol und Chloroform, ebenso die aus alkalischer Lösung, zeigen wenig Charakteristisches.

Bitterklee (*Menyanthes trifoliata*): Benzol und noch reichlicher Chloroform nehmen das intensiv bitter schmeckende Menyanthin auf. Der Verdunstungsrückstand entwickelt beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure (1 : 100) den bittermandelartigen Geruch des Menyanthols; er reducirt ammoniakalische Silber- und alkalische Kupferlösung; seine wässerige Lösung wird durch Kalium-Quecksilberjodid, Jod-Jodkalium, Gerbsäure und Goldchlorid gefällt. Petroleumäther löst nur Spuren des Bitterstoffes auf.

Quassia: Petroleumäther löst nur sehr wenig; Benzol und namentlich Chloroform nehmen das intensiv bitter schmeckende Quassiin auf.

Kokkelskörner: Petroleumäther und Benzol nehmen kein Pikrotoxin auf, wohl aber Chloroform. Ueber das Verhalten desselben siehe dort.

Coloquinten: Das in denselben enthaltene Colocynthin wird von Petroleumäther und von Benzol nicht aufgenommen, wohl aber durch Chloroform. Der Rückstand liefert nach mehrmaligem Wiederlösen in Wasser und Ausschütteln mit Chloroform die Reactionen des Colocynthins (siehe dort).

Weidenrinde: Das Salicin lässt sich aus saurer Lösung durch Petroleumäther, Benzol und Chloroform nur schwierig, dagegen leicht durch Amyl-

alkohol ausschütteln. Mit Kaliumdichromat und verdünnter Schwefelsäure (1 : 4) erwärmt, entwickelt es den Geruch nach salicyliger Säure.

Auch gewisse bittere Bestandtheile des *Capsicum annuum*, der *Daphne Mezereum*, der *Erythraea Centaurium* und des *Cnicus benedictus* lassen sich aus saurer Lösung durch Ausschütteln mit Chloroform oder Benzol gewinnen und eventuell durch ihren eigenartigen Geruch und Geschmack erkennen.

Ueber den Nachweis des Colchicins, des Strychnins und der Pikrinsäure im Bier siehe S. 1413, 1394 und 984.

Nicht sicher nachzuweisen sind auf dem angegebenen Wege die Bitterstoffe der Aloë und des Enzians. Zum Nachweis der Aloë behandelt man das zu prüfende Bier nicht mit basischem, sondern mit neutralem Bleiacetat und schüttelt schliesslich mit Amylalkohol aus. Nach Verdunstung der Amylalkoholauszüge bleibt alsdann ein Rückstand, der den charakteristischen Aloëgeschmack besitzt, mit Brom-Bromkalium, Bleiessig und Quecksilberoxydulnitrat Niederschläge liefert, sowie alkalische Kupferlösung und Goldchloridlösung reducirt. Durch Gerbsäure wird die wässerige Lösung des Rückstandes gleichfalls gefällt, der Niederschlag jedoch durch einen Ueberschuss des Fällungsmittels theilweise wieder gelöst. Mit concentrirter Salpetersäure gekocht, liefert der Aloërückstand Pikrinsäure. Vergl. auch S. 1632.

Zur Erkennung des Enzians fällt man ebenfalls mit neutralem Bleiacetat aus, entfernt den Bleiüberschuss durch Schwefelsäure, verdunstet die klare Flüssigkeit bis zur Syrupconsistenz und unterwirft den mit Salpetersäure angesäuerten Rückstand der Dialyse. Das neutralisirte Dialysat wird alsdann mit neutralem Bleiacetat versetzt, aus dem Filtrat das Enzianbitter mit Bleiessig und Ammoniak gefällt, der Niederschlag ausgewaschen, mit Schwefelwasserstoff zersetzt und die filtrirte Flüssigkeit mit Benzol oder Chloroform ausgeschüttelt. Das hierdurch isolirte Enzianbitter muss sich durch Eisenchlorid in wässeriger Lösung braun färben, aber darf durch dasselbe nicht gefällt werden. Enzianbitter reducirt ammoniakalische Silber- und alkalische Kupferlösung und wird durch Brom-Bromkalium, Quecksilberoxydulnitrat, Goldchlorid und Phosphomolybdänsäure gefällt.

Nach vorstehenden Methoden lassen sich nach Dragendorff in je 1 Liter Bier nachweisen: 0,25 g Wermuthkraut, 4 g ungetrocknetes *Ledum palustre*, 4 g *Menyanthes trifoliata*, 1 g Quassia, 8 g Kokkelskörner, 1 g Coloquintenmark, 5 g Weidenrinde, 5 g *Cnicus benedictus*, 4 g *Erythraea Centaurium*, 5 g *Cortex Mezerei*, 0,25 g *Capsicum annuum*, 0,25 g Aloë und 6 g Enzianwurzel.

Santonin: $C^{15}H^{18}O^3$.

Moleculargewicht: 246.

(In 100 Theilen, C: 73,17; H: 7,32; O: 19,51.)

Santoninum.

Geschichtliches. Das Santonin ist fast gleichzeitig, und zwar unabhängig von einander, im Jahre 1830 vom Apotheker Kahler in Düsseldorf und vom Apotheker Alms in Mecklenburg entdeckt und später von H. Trommsdorff (1834), Liebig (1834), Heldt (1848), Hesse (1873), Cannizzaro, J. Klein und Anderen näher untersucht worden. Die Hauptmengen von Santonin werden in der Heimath der *Artemisia maritima* dargestellt, so z. B. in Tschimkent in der Provinz Taschkent und in Orenburg, südlich vom Ural.

Vorkommen. Das Santonin findet sich neben Artemisin (s. S. 1629) in einer Menge von 2 bis 3 Proc. in dem sogenannten Wurmsamen, den vor

der vollständigen Entwickelung gesammelten Blüthenköpfchen der turkestanischen Form von *Artemisia maritima*. Nach dem Aufblühen verschwindet das Santonin daraus. Von den übrigen Artemisiaarten enthält nur noch *Artemisia gallica* Santonin.

Darstellung. Behufs Gewinnung des Santonins führt man dasselbe in das in Wasser und in verdünntem Alkohol leicht lösliche Calciumsalz der Santoninsäure: $(C^{15}H^{19}O^4)^2Ca$, über und scheidet aus letzterem alsdann durch Zusatz von Salzsäure das Santonin wieder ab:

$$2\,C^{15}H^{18}O^3 + Ca(OH)^2 = (C^{15}H^{19}O^4)^2Ca$$
$$(C^{15}H^{19}O^4)^2Ca + 2\,HCl = 2\,C^{15}H^{18}O^3 + CaCl^2 + 2\,H^2O.$$

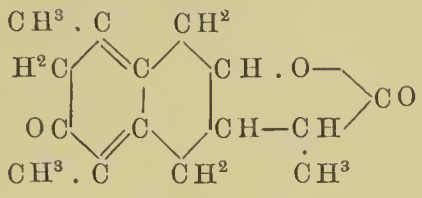
Zu diesem Zweck kocht man bei der Darstellung im Kleinen ein Gemisch von 4 Thln. grob gepulverten, zweckmässig erst von ätherischem Oel (s. S. 1233) befreiten Wurmsamens und $1^1/_2$ Thln. zuvor gelöschten Aetzkalks mit 15 bis 20 Thln. Alkohol von 50 bis 60 Proc. zwei- bis dreimal aus, destillirt hierauf den Alkohol von den zuvor colirten Auszügen ab und dampft den Rückstand auf 15 Thle. ein. Fügt man alsdann unter Umrühren vorsichtig verdünnte Salzsäure oder Essigsäure zu, so scheidet sich zunächst ein braun gefärbtes Harz aus; übersättigt man nach Entfernung desselben die Flüssigkeit schwach mit jenen Säuren, so krystallisirt beim ruhigen Stehen fast die Gesammtmenge des Santonins aus. Das Rohsantonin wird hierauf gesammelt, mit wenig Wasser gewaschen und aus der zehnfachen Menge siedenden Alkohols unter Zusatz von etwas reiner Thierkohle umkrystallisirt. Beim Erkalten der heiss filtrirten Lösung scheidet sich das Santonin in farblosen Krystallen aus, welche alsdann vor Licht geschützt zu sammeln, zu trocknen und aufzubewahren sind.

Die harzigen Bestandtheile der alkoholischen Rohsantoninlösung lassen sich auch durch vorsichtigen Zusatz von Bleiacetat abscheiden.

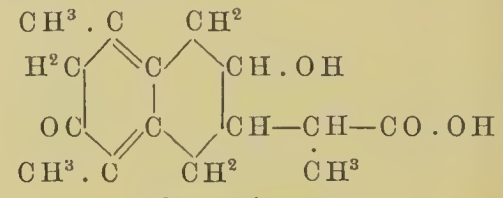
Im Grossen (Tschimkent) werden 65 kg Wurmsamen mit 28 kg Kalkbrei vermischt und die mit etwas Wasser versetzte Masse gemahlen. Das Mahlgut wird hierauf in flachen Haufen zur Abkühlung ausgebreitet und alsdann in Diffuseuren mit Weingeist bei 65 bis 70° C. erschöpft. Die so gewonnenen Auszüge werden durch Destillation von Alkohol befreit und bei 70° C. mit Salzsäure neutralisirt. Nach drei bis fünf Tagen wird hierauf die Mutterlauge von dem abgeschiedenen Santonin abgezogen, letzteres mit Wasser ausgewaschen und aus Alkohol, unter Zusatz von Knochenkohle, umkrystallisirt (A. Busch).

Eigenschaften. Das Santonin bildet farblose, geruchlose, bitter schmeckende, in grösseren Dosen giftig wirkende, glänzende Täfelchen, welche dem rhombischen System angehören. Das specifische Gewicht derselben beträgt bei 21° C. 1,247. Es schmilzt bei 170° C. unzersetzt zu einer farblosen Flüssigkeit, die beim Erkalten zu einer krystallinischen, bisweilen auch zu einer amorphen Masse erstarrt. Letztere nimmt wieder krystallinische Beschaffenheit an, wenn sie mit einer Spur Chloroform berührt wird. Erhitzt man es in kleiner Menge vorsichtig über seinen Schmelzpunkt hinaus, so liefert es weisse Dämpfe, die sich zu nadelförmigen Krystallen von unverändertem Santonin verdichten. An der Luft erhitzt, verbrennt es mit russender Flamme. Das trockene, befeuchtete oder in Lösung befindliche Santonin nimmt am Licht allmählich eine gelbe Farbe an; im Sonnenlicht tritt diese Färbung sehr rasch und zuweilen unter Zerspringen der trockenen Krystalle ein. Das Santonin löst sich in 5000 Thln. kalten und 250 Thln. siedenden Wassers, sowie in 44 Thln. kalten und 3 Thln. kochenden Alkohols von 90 Proc. Dasselbe wird ferner aufgenommen von 125 Thln. kalten und von 75 Thln. siedenden Aethers, sowie von 4 Thln. Chloroform (Trommsdorff).

Auch in Essigsäure und in anderen concentrirten Säuren, sowie in fetten und in ätherischen Oelen ist es löslich, kaum dagegen in Petroleumäther. Die alkoholische Lösung besitzt neutrale Reaction und lenkt den polarisirten Lichtstrahl nach links ab. Das gelb gewordene Santonin löst sich in Alkohol und Chloroform zu blassgelben Flüssigkeiten, welche beim Verdunsten jedoch wieder farbloses Santonin zurücklassen. Aetzende und kohlensaure Alkalien, sowie ätzende alkalische Erden lösen das Santonin leicht auf unter Bildung von Salzen der einbasischen Santoninsäure: $C^{15}H^{20}O^4$, als deren Anhydrid (Lacton) das Santonin aufzufassen ist. Versetzt man die Lösung dieser Salze mit Salzsäure im Ueberschuss, so scheidet sich zunächst Santoninsäure ab, welche durch sofortiges Ausschütteln mit Aether der Mischung entzogen werden kann; überlässt man jedoch die mit Salzsäure übersättigte Lösung vor dem Ausschütteln mit Aether einige Zeit sich selbst, so verwandelt sich die Santoninsäure unter Abspaltung von Wasser rasch wieder in ihr Anhydrid, das Santonin. Nach Cannizzaro, Andreocci:



Santonin



Santoninsäure.

Die Santoninsäure: $C^{15}H^{20}O^4$, bildet weisse, rhombische Krystalle, welche am Licht nicht gelb werden. Sie löst sich schwer in kaltem, leichter in kochendem Wasser. In Alkohol und in Chloroform ist sie leicht, in Aether ziemlich schwer löslich. Die wässerige Lösung besitzt stark saure Reaction. Versetzt man die wässerige Lösung der Santoninsäure mit etwas Salzsäure oder Schwefelsäure, so scheidet sich alsbald, besonders bei gelinder Erwärmung, Santonin ab. Bei 120° C. wird die Santoninsäure in Wasser und Santonin zerlegt; ihr Schmelzpunkt liegt oberhalb dieser Zersetzungstemperatur. Eine mit der Santoninsäure isomere Säure, die Santonsäure: $C^{15}H^{20}O^4$, wird gebildet, wenn man Santonin in heiss gesättigtes Barytwasser einträgt, die Mischung 12 Stunden lang kocht und sie alsdann, nach dem Uebersättigen mit Salzsäure, mit Aether ausschüttelt. Sie bildet farblose, rhombische, bei 161 bis 162° C. schmelzende, lichtbeständige Krystalle, welche sich wenig in kaltem, viel in kochendem Wasser lösen, auch leicht in Alkohol, Aether, Chloroform und Eisessig löslich sind (Cannizzaro, Sestini). Die Santonsäure kann nicht in Santonin zurückverwandelt werden. Der Santoninsäure nahestehend ist die zweibasische Photosantonsäure: $C^{15}H^{22}O^5$, welche, neben rechtsdrehender, einbasischer Isophotosantonsäure: $C^{15}H^{22}O^5$, bei 30- bis 40tägiger Einwirkung des Sonnenlichtes auf eine siebenprocentige Lösung von Santonin in Essigsäure von 80 Proc. gebildet wird. Dieselbe ist linksdrehend; sie bildet prismatische, bei 153° C. schmelzende Krystalle, welche kaum in kaltem, wenig in heissem Wasser, leicht aber in Alkohol, Aether und Chloroform löslich sind. Der Aethyläther der Photosantonsäure: $C^{15}H^{19}(C^2H^5)O^4$, das sogenannte α-Photosantonin, wird neben dem damit isomeren β-Photosantonin gebildet bei 30- bis 40tägiger Einwirkung des Sonnenlichtes auf eine zweiprocentige Lösung von Santonin in Alkohol von 90 Proc.

Das α-Photosantonin bildet farblose, bei 68 bis 69° C. schmelzende Krystalle, die unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und in Aether sind. Linksdrehend.

Das β-Photosantonin bildet tafelförmige, bei 154 bis 155° C. schmelzende Krystalle. Rechtsdrehend (Sestini).

Wird 1 Thl. Santoninsäure mit 10 Thln. concentrirter Schwefelsäure

im Wasserbade erhitzt und die Lösung alsdann mit Wasser verdünnt, so krystallisirt nach 24 Stunden ein bei 137 bis 138° schmelzendes Isomeres des Santonins aus. Zwei weitere Isomere des Santonins werden gebildet beim längeren Kochen der Santonsäure mit Jodwasserstoff und amorphem Phosphor. Diese als Metasantonine bezeichneten Verbindungen krystallisiren in Nadeln, welche bei 160° C., bezüglich bei 212° C. schmelzen (Cannizzaro). Wird die Santonsäure mit Eisessig erhitzt und der nach dem Abdestilliren der Essigsäure verbleibende Rückstand auf 180° C. erhitzt, so liefert er das bei 127° C. schmelzende Santonid: $C^{15}H^{18}O^3$. Das damit isomere, bei 110° schmelzende Parasantonid: $C^{15}H^{18}O^3$, entsteht, wenn das Erhitzen bis auf 260° C. ausgedehnt wird (Cannizzaro, Sestini).

Concentrirte Schwefelsäure löst das Santonin zunächst ohne Färbung und ohne Zersetzung auf; bei längerem Stehen, besonders bei gelinder Wärme, findet jedoch allmählich Gelb- bis Gelbrothfärbung statt. In letzterem Fall scheidet Wasser neben unverändertem Santonin braunrothe Harzflocken ab. Wird 1 Thl. Santonin mit 10 Thln. rauchender Schwefelsäure drei Stunden lang auf dem Wasserbade erwärmt und diese Flüssigkeit alsdann mit Wasser verdünnt, so scheidet sich das bei 137 bis 138° C. schmelzende Isosantonin: $C^{15}H^{18}O^3$, ab (Cannizzaro). Von concentrirter Salpetersäure wird das Santonin anfänglich ohne Zersetzung gelöst, beim Erwärmen damit findet unter Bildung von Oxalsäure, Bernsteinsäure, CO^2 und HCN tiefer greifende Zersetzung statt.. Bei mehrstündigem Stehen von 150 g Santonin mit 1 Liter rauchender Salzsäure wird das Santonin in Desmotroposantonin: $C^{15}H^{18}O^3$, verwandelt; glänzende, schwer lösliche, bei 260° C. schmelzende Nadeln, deren Lösung in absolutem Alkohol rechts dreht (Andreocci). Gegen Kaliumpermanganat erweist sich das Santonin sehr beständig; Chromsäure wird durch dasselbe unter Entwickelung von CO^2 zu Chromoxyd reducirt. Bei der Einwirkung von Chlor, bezüglich von Brom auf Santonin, welches in Wasser suspendirt ist, scheinen Substitutionsproducte gebildet zu werden. Wirkt dagegen Brom in essigsaurer Lösung darauf ein, so entsteht ein Additionsproduct, das Santoninacetatdibromid: $C^{15}H^{18}O^3.C^2H^4O^2.Br^2$. Durch Kochen mit Alkohol geht letzteres in Monobromsantonin: $C^{15}H^{17}BrO^3$, über, welches in weissen, bei 150° C. schmelzenden Blättchen krystallisirt. Kochende Kalilauge regenerirt Santonin aus dem Santoninacetatdibromid. PCl^5 erzeugt die krystallisirbare, bei 171 bis 172° C. schmelzende Verbindung $C^{15}H^{15}Cl^3O^2$ (J. Klein). Acetylchlorid wirkt nicht auf Santonin ein. Wird Santonin mit einem Ueberschuss von concentrirter Jodwasserstoffsäure und amorphem Phosphor längere Zeit gekocht, so geht es in die in langen, glänzenden, bei 178 bis 179° C. schmelzenden Nadeln krystallisirende, santonige Säure: $C^{15}H^{20}O^3$, über. Gleichzeitig entstehen geringe Mengen von isosantoniger Säure: $C^{15}H^{20}O^3$, welche in farblosen, bei 154° C. schmelzenden Blättchen krystallisirt. Durch Erhitzen mit Barythydrat auf 350° C. gehen letztere Verbindungen in das in leichten, bei 135° C. schmelzenden Blättchen krystallisirende Dimethylnaphtol: $C^{10}H^5(CH^3)^2.OH$, über. Wird die santonige Säure auf 300 bis 350° C. erhitzt, so zerfällt sie in Propionsäure und in Hydrodimethylnaphtol: $C^{10}H^7(CH^3)^2.OH$, welches seidenglänzende, bei 113° C. schmelzende, mit den Wasserdämpfen flüchtige Nadeln bildet; das Santonin scheint somit ein Abkömmling des Naphtalins: $C^{10}H^8$, zu sein. Dimethylnaphtol wird neben Dimethylnaphtalin: $C^{10}H^6(CH^3)^2$, und Propylen: C^3H^6, auch gebildet beim Glühen von Santonin mit Zinkstaub. Wird Santonin allein destillirt, so entsteht, neben anderen Körpern, ein Dinaphtol: $(C^{12}H^{13}O)^2$, welches aus verdünntem Alkohol in glänzenden, bei 97 bis 98° C. schmelzenden Blättchen krystallisirt (Cannizzaro).

Beim Erwärmen mit einer alkoholischen Lösung von Kali- oder Natronhydrat liefert das farblose Santonin eine schön carminroth gefärbte Lösung, die allmählich eine rothgelbe, mehr und mehr verblassende Färbung annimmt. Gelb gefärbtes Santonin löst sich in alkoholischer Kali- oder Natronlösung sogleich mit gelbrother Farbe. Werden 5 Thle. Santonin anhaltend mit 4 Thln. Soda, 20 Thln. Wasser und 60 Thln. Alkohol von 90 Proc. gekocht, so zeigt die Flüssigkeit abwechselnd rothe und gelbe Farbe. Werden 0,01 g Santonin mit 1 ccm Wasser und 1 ccm concentrirter Schwefelsäure erhitzt, so tritt keine Färbung ein; fügt man jedoch der heissen Mischung einen Tropfen officineller Eisenchloridlösung zu, so tritt Violettfärbung auf (Lindo, Dragendorff) — Erkennung des Santonins —.

Anwendung. Das Santonin findet wegen seiner wurmtreibenden Wirkung ziemlich ausgedehnte arzneiliche Anwendung. Bei grösseren Dosen vermag es Vergiftungserscheinungen hervorzurufen; 0,2 g Santonin rufen zwar noch keine pathologischen Erscheinungen hervor, veranlassen jedoch bereits ein eigenthümliches Farbensehen, besonders Gelbsehen. Nach dem Genuss von Santonin tritt im menschlichen Harn eine Substanz auf, die demselben eine gelbe oder gelbgrüne Färbung ertheilt und durch Natronlauge roth gefärbt wird; schüttelt man den alkalisch gemachten Harn alsdann mit Amylalkohol oder Chloroform, so werden diese Lösungsmittel roth gefärbt (Heller, Kletzinsky, Rose, Lewin u. A.). Ein Theil des Santonins geht unverändert in den Harn über. M. Jaffé isolirte aus Hunde- und Kaninchenharn nach Darreichung von Santonin α- und β-Oxysantonin: $C^{15}H^{18}O^4$. Das α-Oxysantonin bildet farblose, bei 286° C. schmelzende, rhombische Tafeln, die sehr schwer in Alkohol, Aether und Chloroform löslich sind. Linksdrehend. Das β-Oxysantonin krystallisirt in kleinen, bei 128 bis 131° C. schmelzenden Blättchen, die leicht in Alkohol, Aether und Chloroform löslich sind. Linksdrehend.

Das Santonin werde geschützt vor Licht aufbewahrt!

Prüfung. Das Santonin bildet farblose oder doch nur sehr wenig gelblich gefärbte, lockere Blättchen, welche von concentrirter Schwefelsäure und von concentrirter Salpetersäure zunächst ohne Färbung gelöst werden. Es schmelze bei 170° C. und hinterlasse keinen feuerbeständigen Rückstand, wenn es auf dem Platinblech erhitzt wird.

Um das Santonin auf Strychnin, welches bisweilen darin vorgekommen sein soll, zu prüfen, koche man dasselbe mit einem Gemisch aus der 100fachen Menge Wasser und der fünffachen Menge verdünnter Schwefelsäure (1 : 5), lasse längere Zeit abkühlen und filtrire alsdann. Das Filtrat zeige keinen bitteren Geschmack und werde durch die allgemeinen Alkaloidreagentien nicht gefällt, ebensowenig auf Zusatz von einigen Tropfen Kaliumdichromatlösung. Ueber die weitere Kennzeichnung des Strychnins s. S. 1393.

Zur Bestimmung des Santoningehalts der Santonintabletten extrahire man eine fein zerriebene Durchschnittsprobe (drei bis fünf Tabletten) bei mässiger Wärme mit Chloroform, filtrire den Auszug in ein gewogenes, leichtes Kölbchen, wasche den Rückstand mit Chloroform nach, verdunste das Chloroform, entferne die letzten Reste desselben durch Uebergiessen des Rückstandes mit wenig Aether und Verdampfen des letzteren, und wäge schliesslich den Rückstand nach dem Trocknen bei 100° C. Die Bestimmung des Santonins in Chocoladetabletten erfordert eine vorherige Entfettung derselben im zerriebenen Zustande mittelst kalten Petroleumäthers, oder ein Entfetten des Chloroformverdunstungsrückstandes durch wiederholtes Behandeln mit kleinen Mengen kalten Petroleumäthers, worin das Santonin nahezu unlöslich ist.

Nach J. Katz kocht man drei oder vier der Santonin-Chocoladetabletten zur Ermittelung des Santoningehaltes eine viertel Stunde lang am Rückflusskühler mit 5 g Barythydrat und 100 ccm Wasser und sättigt diese Flüssigkeit nach dem Erkalten mit CO^2. Hierauf filtrirt man, wäscht den Rückstand mit Wasser aus und dampft das bräunliche Filtrat auf etwa 10 ccm ein. Nach dem Zersetzen des in Lösung befindlichen santoninsauren Baryums in der Wärme durch verdünnte Salzsäure lässt sich dann das Santonin durch Chloroform ausschütteln.

Zur Bestimmung des Santonins in den *Flores Cinae* werden 10 g des groben Pulvers in einem Soxhlet'schen Apparate zwei Stunden lang mit Aether extrahirt und das nach dem Abdestilliren des Aethers verbleibende Extract mit 5 g Barythydrat und 100 ccm Wasser eine viertel bis eine halbe Stunde am Rückflusskühler gekocht. Nach dem Erkalten sättigt man die Flüssigkeit, ohne sie vorher zu filtriren, mit CO^2, bis blaues Lackmuspapier geröthet wird. Hierauf filtrirt man ohne Verzug, am besten durch ein Saugfilter, wäscht den Rückstand zweimal mit je 20 ccm Wasser nach und dampft das weingelbe Filtrat auf etwa 20 ccm ein. Alsdann fügt man 10 ccm Salzsäure von 12,5 Proc. zu, lässt noch zwei Minuten lang auf dem Wasserbade stehen und giebt die saure Flüssigkeit nach dem Erkalten in einen Scheidetrichter. Die in der Schale verbliebenen Santoninkrystalle löst man in etwa 20 ccm Chloroform, bringt diese Lösung ebenfalls in den Scheidetrichter und schüttelt tüchtig durch. Nach dem Absetzen filtrirt man die Chloroformlösung durch ein kleines, mit Chloroform befeuchtetes Filter in ein Kölbchen, spült Schale, Scheidetrichter und Filter noch zweimal mit 20 ccm Chloroform nach und destillirt hierauf letzteres ab. Der Rückstand wird alsdann mit 50 ccm Alkohol von 15 Proc. zehn Minuten lang am Rückflusskühler gekocht, die Lösung heiss in ein gewogenes Kölbchen (A) filtrirt und das Ungelöste und das Filter noch zweimal mit kochendem Alkohol von 15 Proc. nachgewaschen. Nach 24stündigem Stehen wägt man das Kölbchen (A) mit Inhalt, filtrirt durch ein gewogenes Filter von 9 cm Durchmesser, ohne Rücksicht darauf zu nehmen, dass das Filtrat durch feine Harztröpfchen getrübt ist, und wäscht das Kölbchen, die darin sitzenden Krystalle und das Filter mit 10 ccm Alkohol von 15 Proc. nach. Schliesslich wird das Filter in dem Kölbchen (A) getrocknet und gewogen. Zu dem auf diese Weise ermittelten Santonin ist als Correctur für das in Lösung gebliebene noch für je 10 g Filtrat (ohne die zum Auswaschen benutzten 10 ccm Alkohol) 0,006 g Santonin in Anrechnung zu bringen (J. Katz).

Santoninphenylhydrazid: $C^{15}H^{18}O^2—N^2H.C^6H^5$, bildet strohgelbe, bei 220° C. schmelzende Nadeln. Zur Darstellung desselben erwärmt man eine Lösung von 10 g Santonin in Eisessig mit 10 g Phenylhydrazin und krystallisirt den gebildeten gelben Niederschlag aus Alkohol um (Cristaldi).

Santoninoxim: $C^{15}H^{18}O^2.N.OH$, wird erhalten durch sechs- bis siebenstündiges Kochen von 5 Thln. Santonin mit 4 Thln. salzsaurem Hydroxylamin, 50 Thln. Alkohol von 90 Proc. und 3 bis 4 Thln. Calciumcarbonat. Das Filtrat ist hierauf mit dem vier- bis fünffachen Volum heissen Wassers zu versetzen und zur Krystallisation bei Seite zu stellen. Das Santoninoxim bildet farblose, nadelförmige, bei 207 bis 209° C. schmelzende, in Wasser unlösliche, in Fetten und fetten Oelen lösliche Krystalle. Es wirkt wurmtreibend wie das Santonin, soll jedoch weniger giftig sein als letzteres. Linksdrehend (Gucci).

Durch Reduction mit Zinkstaub und verdünnter Schwefelsäure wird das Santonoxim in alkoholischer Lösung in Santoninamin: $C^{15}H^{19}O^2.NH^2$, verwandelt; glänzende, sehr unbeständige, bei 96° C. schmelzende Nadeln, welche leicht in Wasser und in Alkohol löslich sind (Gucci, Grassi).

Salze der Santoninsäure.

Wie bereits oben erwähnt, geht das Santonin mit Basen salzartige Verbindungen ein, welche als die Abkömmlinge der einbasischen Santoninsäure aufzufassen sind. Die löslichen dieser Salze werden erhalten durch Digeriren einer alkoholischen Santoninlösung mit den Hydroxyden oder Carbonaten der betreffenden Metalle, die unlöslichen dagegen durch Wechselwirkung der Alkalisalze der Santoninsäure und der betreffenden Metallsalze. Die Salze der Alkalimetalle und der alkalischen Erdmetalle sind in Wasser und auch in Alkohol löslich, die Salze der Schwermetalle dagegen schwer oder unlöslich. Im Sonnenlicht und durch Einwirkung von Kohlensäure werden diese Verbindungen nicht verändert. Beim Kochen mit Wasser erleidet die Mehrzahl derselben eine Zersetzung. Auf Zusatz von Salzsäure scheidet sich zunächst Santoninsäure aus, welche jedoch bald in ihr Anhydrid, das Santonin, übergeht (s. S. 1623).

Von den Salzen der Santoninsäure findet die Natriumverbindung eine arzneiliche Anwendung.

Santoninsaures Natrium: $C^{15}H^{19}NaO^4 + 3^1/_2 H^2O$. *Natrium santoninicum*, Santoninnatron. Zur Darstellung dieses Salzes werden 10 Thle. Santonin mit 8 Thln. fein zerriebenen krystallisirten Natriumcarbonats, 120 Thln. Alkohol von 90 Proc. und 40 Thln. Wasser so lange am Rückflusskühler gekocht, bis die anfänglich abwechselnd carminrothe und gelbe Flüssigkeit sich wieder entfärbt und eine Probe derselben nach dem Verdunsten des Alkohols sich klar in Wasser löst. Aus der filtrirten Flüssigkeit scheidet sich alsdann das santoninsaure Natrium beim Erkalten, bezüglich beim freiwilligen Verdunsten in Krystallen aus. Aus den letzten Mutterlaugen kann das Santonin durch Zusatz von Salzsäure wieder ausgefällt werden. Die Darstellung des santoninsauren Natriums kann auch in der Weise geschehen, dass man 10 Thle. Santonin mit 5,5 Thln. Natronlauge von 1,332 specif. Gewicht und 10 Thln. Wasser bei 75 bis 80° C. bis zur Lösung erwärmt und hierauf die filtrirte Flüssigkeit der freiwilligen Verdunstung überlässt.

Eigenschaften. Das santoninsaure Natrium bildet grosse, farblose, durchsichtige, tafel- oder plättchenförmige, lichtbeständige Krystalle des rhombischen Systems. Sie lösen sich in 3 Thln. kalten und $^1/_2$ Thl. kochenden Wassers zu einer schwach alkalisch reagirenden, salzigbitter schmeckenden Flüssigkeit, die den polarisirten Lichtstrahl schwach nach links ablenkt. An Alkohol von 90 Proc. erfordert das Salz bei 15° C. 12 Thle. zur Lösung. An trockener Luft verwittert es oberflächlich; bei 100° C. verliert es seinen gesammten Gehalt an Krystallwasser; an feuchter Luft nimmt es jedoch langsam wieder Wasser auf. Beim Erwärmen mit alkoholischer Kalilösung tritt keine Rothfärbung ein. Durch Einwirkung von Natriumamalgam wird das Natriumsalz der Hydrosantonsäure: $C^{15}H^{22}O^4$, gebildet.

Das santoninsaure Kalium bildet eine gummiartige, nicht krystallisirbare Masse. Eine Ammoniumverbindung ist nicht darstellbar.

Das santoninsaure Lithium: $C^{15}H^{19}LiO^4$, kann entsprechend der Natriumverbindung dargestellt werden. Es bildet farblose, leicht lösliche, spiessige Krystalle.

Santoninsaures Calcium: $(C^{15}H^{19}O^4)^2Ca$, bereitet durch Digeriren einer alkoholischen Santoninlösung mit Calciumhydroxyd bis zum Verschwinden der anfänglich eintretenden Rothfärbung und durch Verdunstenlassen der filtrirten Flüssigkeit bei 30° C., bildet weisse, seidenglänzende, in Wasser und in Alkohol lösliche Krystalle.

In concentrirten Auflösungen von Bleiacetat, Zinksulfat, Silbernitrat, von Quecksilberoxydul- und Quecksilberoxydsalzen erzeugt das santoninsaure Natrium weisse, schwer lösliche Niederschläge, mit Eisenoxydsalzlösungen einen isabellenfarbenen, mit Kupferoxydsalzen einen blauen, mit Uranoxydsalzen einen gelben und mit Chromoxydsalzen einen grünen Niederschlag. Beim Kochen mit Wasser oder mit Alkohol werden diese Präcipitate wieder in ihre Bestandtheile zersetzt.

Artemisin: $C^{15}H^{18}O^4$, Oxysantonin, findet sich in den Mutterlaugen von der Santoninfabrikation (E. Merck). Von dem Santonin lässt es sich durch Ueberführung in die Chloroformverbindung: $C^{15}H^{18}O^4 . CHCl^3$, welche sich aus der Lösung in Chloroform alsbald abscheidet, trennen. Das Chloroform-Artemisin zerfällt bei 80° C. wieder in seine Componenten. Das Artemisin bildet farblose, säulenförmige, bei 200° C. schmelzende Krystalle, welche sich in 60 Thln. kochenden Wassers und in 3 Thln. siedenden absoluten Alkohols mit neutraler Reaction lösen. Diese Lösungen sind linksdrehend. Im Sonnenlicht färbt sich das Artemisin langsam gelblich. In einer Mischung gleicher Volume Schwefelsäure und Wasser löst es sich ohne Färbung; auf Zusatz von einem Tropfen Eisenchloridlösung und darauf folgendes Erwärmen nimmt die Mischung eine gelbbraune Farbe an. Erhitzt man 0,1 g Artemisin mit 1 g Soda und 4 ccm Wasser zum Kochen, so tritt eine carminrothe Färbung auf, welche jedoch nach einer Minute vollständig wieder verschwindet. Auch von erwärmter alkoholischer Natronlösung wird es mit carminrother Farbe gelöst. Das Artemisin ist das Anhydrid (Lacton) der Oxysantoninsäure: $C^{15}H^{20}O^5$ (L. Mai).

Aloïne.

Als „Aloïne" bezeichnet man die krystallisirbaren Bitterstoffe, welche in den verschiedenen Aloësorten enthalten sind. Obschon dieselben in ihren Eigenschaften mannigfache Uebereinstimmung zeigen, so ist doch ihre Zusammensetzung eine verschiedene. Nach der Abstammung und nach dem chemischen Verhalten unterscheidet man hauptsächlich Barbaloïn, das Aloïn der Barbados-Aloë, Socaloïn, das Aloïn der Zanzibar- und Socotra-Aloë, und das Nataloïn, das Aloïn der Natal-Aloë.

Barbaloïn: nach E. Groenewold und Léger $C^{16}H^{16}O^7 + 3\,H^2O$. Zur Darstellung dieses Aloïns löst man mehr oder minder zerkleinerte Barbados-Aloë in der neun- bis zehnfachen Menge kochenden, zuvor mit Schwefelsäure angesäuerten Wassers, filtrirt nach dem Erkalten die erzielte Lösung von dem ausgeschiedenen Harz ab, dampft dieselbe auf die doppelte Gewichtsmenge der angewendeten Aloë ein und stellt alsdann das Liquidum an einen kühlen Ort zur Krystallisation bei Seite. Die nach mehrtägigem Stehen ausgeschiedenen Krystalle sind zu sammeln, durch Absaugen und Waschen mit wenig verdünntem Alkohol von der Mutterlauge zu befreien und endlich durch Umkrystallisation aus verdünntem, heissem Alkohol zu reinigen. Die Mutterlauge des Rohaloïns liefert bei längerem Stehen eine zweite und etwas eingedampft auch noch eine dritte Krystallisation von Aloïn. Ausbeute 10 bis 20 Proc.

Das Barbaloïn scheidet sich aus alkoholischer Lösung in wohl ausgebildeten gelben, geruchlosen Nadeln von intensiv bitterem Geschmack ab, welche sich in Wasser und Alkohol, besonders in der Wärme, ziemlich leicht lösen. In Aether sind sie schwer löslich. Das Barbaloïn enthält wechselnde Mengen von Krystallwasser (5,6 bis 14 Proc.), welches es bei längerem Stehen

über Schwefelsäure oder beim Trocknen bei 100° C. verliert. Das aus Methylalkohol krystallisirte Barbaloïn enthält nach Léger 1 Mol. Krystallwasser. Wasserhaltig, erweicht es schon bei 70 bis 80° C.; wasserfrei, schmilzt es bei 146 bis 148° C. Bei längerer Berührung mit der Luft und mit dem Licht nimmt es eine rothe Farbe an. Durch vierstündiges Erhitzen mit Schwefelsäure von 5 Proc. auf 130° C. wird das Barbaloïn in Alonigrin: $C^{22}H^{18}O^8$, verwandelt. Das Gleiche ist der Fall beim Schmelzen mit Kalihydrat. Das Alonigrin ist ein schwarzes, in den gebräuchlichen Lösungsmitteln fast unlösliches Pulver. Kali- und Natronlauge, sowie Ammoniak lösen es mit braunschwarzer Farbe (Pedersen). Trägt man 1 Thl. Barbaloïn in 6 Thle. kalter Salpetersäure von 1,45 specif. Gewicht ein, fügt nach einigen Stunden 3 Thle. Wasser zu und kocht, so bildet sich bei weiterem Zusatz von 3 Thln. Wasser ein Niederschlag von Chrysamminsäure (s. S. 1134), dessen Menge beim allmählichen Abkühlen sich noch vermehrt. Neben Chrysamminsäure entstehen noch wechselnde Mengen von Pikrinsäure, Oxalsäure und Kohlensäureanhydrid. Wird das Barbaloïn mittelst Kaliumdichromat und Schwefelsäure oxydirt, so entstehen nach Tilden gelbe, sublimirbare Krystalle von Aloxanthin (Methyltetraoxyanthrachinon): $C^{14}H^3.CH^3(OH)^4O^2$, welche schwer in Wasser, leicht in Aetzalkalien (mit purpurrother Farbe), Alkohol und Eisessig löslich sind. Nach Oesterle geht das Barbaloïn unter diesen Bedingungen in Alochrysin: $C^{15}H^8O^5$, über; orangefarbene, bei 223 bis 224° C. schmelzende Nadeln, die schwer löslich in Alkohol, Aether, Chloroform und Toluol, fast unlöslich in Wasser sind.

Wird eine Lösung von 50 g Barbaloïn in 1000 ccm Alkohol mit 200 ccm concentrirter Salzsäure 18 bis 24 Stunden lang am Rückflusskühler gekocht, so scheidet sich bei längerem Stehen der filtrirten Lösung Aloë-Emodin: $C^{15}H^{10}O^5$ (s. S. 1137), aus (Oesterle).

Bringt man Barbaloïn in wässeriger Lösung mit Bromwasser im Ueberschuss zusammen, so erhält man einen starken, gelben Niederschlag, welcher nach dem Abfiltriren, Auswaschen und Trocknen durch Umkrystallisation aus Alkohol leicht in gelbe Krystallnadeln verwandelt werden kann. Dieselben bestehen im Wesentlichen aus Tribromaloïn: $C^{16}H^{13}Br^3O^7$. Durch Einwirkung von Chlor scheint ein Trichloraloïn: $C^{16}H^{13}Cl^3O^7$, gebildet zu werden. Beim Erhitzen mit Zinkstaub liefert das Barbaloïn eine geringe Menge von Methylanthracen: $C^{14}H^9.CH^3$ (s. S. 1135) — E. Schmidt —. Durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid, bei Gegenwart von wenig Acetylchlorid, wird das Barbaloïn in Hexaacetyl-Barbaloïn: $C^{16}H^{10}(C^2H^3O)^6O^7$, und in Triacetyl-Barbaloïn: $C^{16}H^{13}(C^2H^3O)^3O^7$, verwandelt. Ersteres bildet weisse, harte, säulenförmige, bei 140,5° C. schmelzende Krystalle, letzteres gelbe, weiche, bei 92° C. schmelzende Nadeln (Groenewold).

Mit dem Aloïn der Barbados-Aloë scheint das Aloïn der Curaçao-Aloë und auch der Cap-Aloë (Léger) identisch zu sein.

Das Barbaloïn findet als Abführmittel arzneiliche Anwendung.

Isobarbaloïn: $C^{16}H^{16}O^7 + 3H^2O$, kommt nach Léger zu 0,5 Proc. in der Barbados-Aloë vor. Es bleibt bei dem Umkrystallisiren des Barbaloïns aus Methylalkohol in den Mutterlaugen. Gelbe, mikroskopische Blättchen oder gelbe Nadeln (aus Wasser). Unterscheidet sich von dem Barbaloïn durch die Klunge'sche Reaction (s. unten).

Socaloïn: nach Flückiger und nach Pedersen $C^{34}H^{38}O^{15} + 3H^2O$, nach Tilden $C^{16}H^{18}O^7$, nach Sommaruga und Egger $C^{15}H^{16}O^7$, wird am geeignetsten aus der Zanzibar-Aloë dargestellt, indem man dieselbe wiederholt mit kaltem Alkohol von 0,960 specif. Gewicht zerreibt und die Masse auspresst. Durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol derselben Concen-

tration kann der verbleibende Rückstand leicht in Krystalle verwandelt werden. Das Socaloïn bildet kleine Prismen, die sich bei 15,5° C. in 90 Thln. Wasser, 9 Thln. Essigäther und 380 Thln. Aether lösen. Bei der Oxydation mit Salpetersäure liefert es Chrysamminsäure, bei der Oxydation mit Chromsäure Aloxanthin.

Nataloïn: nach Tilden $C^{25}H^{28}O^{11}$, nach Sommaruga und Egger, sowie nach Léger $C^{16}H^{18}O^{7}$, nach E. Groenewold $C^{23}H^{23}O^{9}.OCH^{3} + H^{2}O$, wird nach Flückiger aus Natal-Aloë gewonnen, indem man dieselbe mit Alkohol von 0,820 specif. Gewicht, der auf 48° C. erwärmt ist, zerreibt, den nach dem Erkalten verbleibenden Rückstand mit wenig kaltem Alkohol wäscht und ihn endlich aus heissem Alkohol umkrystallisirt. Das Nataloïn kann auch durch Extraction der fein gepulverten Natal-Aloë mit der sechsfachen Menge kochenden Wassers und Umkrystallisiren des verbleibenden Rückstandes aus heissem Alkohol gewonnen werden. Léger extrahirt die gepulverte Natal-Aloë mit Aceton und krystallisirt das Ungelöste aus siedendem Methylalkohol um. Ausbeute 14 Proc. Es bildet blassgelbe Krystalle, die unter dem Mikroskop als rechtwinklige Tafeln erscheinen. Es löst sich in 60 Thln. Alkohol von 0,820 specif. Gewicht, 230 Thln. absoluten Alkohols, 50 Thln. Essigäther und 1236 Thln. Aether. In Natronlauge ist das Nataloïn leicht löslich; durch Säuren wird es aus dieser Lösung wieder abgeschieden. In Wasser ist es fast unlöslich. Es schmilzt bei 210° C. Durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid, bei Gegenwart einer Spur Schwefelsäure, geht das Nataloïn in Pentaacetyl-Nataloïn über, welches farblose, bei 250 bis 255° C. schmelzende Krystalle bildet. Durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure wird $CH^{3}J$ abgespalten. Das Nataloïn ist weit beständiger als das Barbaloïn. Bei der Oxydation liefert es weder Chrysamminsäure noch Aloxanthin, sondern nur Oxalsäure und Pikrinsäure.

Nach Léger ist das Nataloïn der Methyläther des Homonataloïns: $C^{15}H^{15}O^{6}.OH$, welches ebenfalls in der Natal-Aloë vorkommen und aus Methylalkohol in gelben Blättchen krystallisiren soll.

Die alkoholische Lösung obiger Aloïne wird durch Eisenchlorid schmutzig braungrün gefärbt; Ammoniak färbt die alkoholische Lösung des Nataloïns carminroth, die des Socaloïns und Barbaloïns braunroth. Trägt man eine geringe Menge Socaloïn in einen Tropfen kalter Salpetersäure von 1,2 specif. Gewicht ein, so findet kaum eine Veränderung statt, wogegen Barbaloïn und Nataloïn eine carminrothe, bei dem Nataloïn sehr beständige Färbung hervorrufen. Löst man wenig Nataloïn in concentrirter Schwefelsäure und führt einen mit rauchender Salpetersäure befeuchteten Glasstab darüber, so färbt sich die Lösung blau; Barbaloïn und Socaloïn verändern sich bei der gleichen Behandlung wenig (Histed-Flückiger). Die Lösung des Nataloïns und Homonataloïns in concentrirter Schwefelsäure nimmt auf Zusatz eines Körnchens MnO^{2} oder $K^{2}Cr^{2}O^{7}$ eine schön grüne Farbe an (Unterschied von Barbaloïn) — Léger —.

Ueber die Klunge'sche Aloë-, bezüglich Aloïnreaction, welche nach Léger das reine Barbaloïn nicht, sondern nur das Isobarbaloïn liefert, siehe S. 1292.

Dampft man eine Spur Barbados-, Socotora-, Natal-, Curaçao- oder Cap-Aloïn (0,0005 g nach Dieterich) mit vier Tropfen rauchender Salpetersäure im Wasserbade ein, nimmt den Rückstand mit einem Tropfen Alkohol auf, so nimmt die hierdurch erzielte rothe Lösung auf Zusatz von wenig alkoholischer Cyankaliumlösung Rosafärbung an. Letztere Färbung tritt noch schöner auf, wenn man an Stelle von rauchender Salpetersäure Salpetersäure vom specif. Gewicht 1,4 anwendet. Goldchlorid färbt das mit

einem Tropfen Wasser gelöste Aloïn himbeerroth und später violett (noch 0,00006 g nach Dietrich). Socotora- und Cap-Aloë geben diese Reaction besonders schön, weniger deutlich Barbados-, Curaçao- und Natal-Aloë. Bromwasser erzeugt in der wässerigen Lösung der verschiedenen Aloïne gelbe Fällungen.

Alle Aloësorten, bezw. Aloïne, liefern nach Hirschsohn folgende Reaction: 10 ccm Aloëlösung (1 : 1000), versetzt mit einem Tropfen Kupfersulfatlösung (1 : 10) und einem Tropfen Wasserstoffsuperoxydlösung (2 Proc.), geben beim Aufkochen eine intensiv himbeerrothe Färbung. Die Gegenwart von Alkohol, Mineralsäuren und Alkalien verhindert bisweilen diese Reaction.

Aloïnformol: $CH^2=C^{16}H^{14}O^7$, Formaloïn, wird nach E. Merck durch Erwärmen einer Lösung von 1 Thl. Barbaloïn in 2 Thln. Wasser mit 1 Thl. Formaldehydlösung von 40 Proc. und 1 Thl. concentrirter Schwefelsäure erhalten. Gelbes, amorphes, sehr voluminöses, geschmackloses Pulver, welches in Wasser unlöslich, in Alkohol fast unlöslich ist.

Kosin: $C^{23}H^{30}O^7$ [1]).

Syn.: Koseïn, Koussin, Kusseïn, Kussin, Taeniin.

Mit obigem Namen wird ein aus den Kussoblüthen, den nach der Blüthezeit gesammelten weiblichen Blüthen der *Hagenia abyssinica*, eines der Familie der Rosaceen angehörenden Baumes, isolirter Bitterstoff bezeichnet. Das Kosin scheint jedoch nicht in den Kussoblüthen zu präexistiren, sondern nur ein Zersetzungsproduct des stark toxisch wirkenden Kosotoxins: $C^{26}H^{34}O^{10}$ (s. unten), zu sein. Zur Darstellung des Kosins werden die mit Kalkmilch eingetrockneten zerkleinerten Kussoblüthen wiederholt mit heissem Alkohol extrahirt, die filtrirten Auszüge mit einander gemischt, durch Destillation von Alkohol befreit und aus der zurückbleibenden Flüssigkeit nach abermaliger Filtration das Kosin durch Uebersättigen mit Essigsäure abgeschieden. Das auf diese Weise dargestellte Präparat, welches nach dem Auswaschen mit Wasser und Trocknen unter dem Namen Bedall'sches Koussin oder als *Kosinum amorphum* als Bandwurmmittel in den Handel gebracht wird, ist ein grauweisses, unter dem Mikroskop betrachtet, krystallinisches Pulver von starkem, eigenthümlichem Geruch der Kussoblüthen und von sehr bitterem, kratzendem, lange anhaltendem Geschmack. Dasselbe zeigt saure Reaction und besitzt in hohem Maasse die wurmtreibende Wirkung der Kussoblüthen. In kaltem und warmem Wasser ist es nur wenig löslich; in letzterem ballt es sich harzartig zusammen. Von Alkohol, Aether und ätzenden Alkalien wird es leicht gelöst, weniger von Petroleumäther. Das Bedall'sche Koussin ist kein einheitlicher Körper, sondern ein Gemenge des eigentlichen, krystallisirbaren Kosins: $C^{23}H^{30}O^7$, mit harzartigen Substanzen und anorganischen Körpern (1 bis 1,5 Proc. Asche liefernd). Bei langsamer Abkühlung heiss gesättigter Lösungen des amorphen Kosins in Alkohol von 95 bis 96 Proc. oder in Eisessig scheidet sich die reine Verbindung in Krystallen aus, welche durch Umkrystallisation aus den gleichen Lösungsmitteln leicht zu reinigen sind.

Das reine Kosin bildet schwefelgelbe, geruch- und geschmacklose, bei 148° C. schmelzende, nadelförmige, dem rhombischen System angehörende

[1]) Nach M. Leichsenring; $C^{31}H^{38}O^{10}$ nach Flückiger und Buri; $C^{22}H^{30}O^7$ oder $C^{22}H^{32}O^7$ nach Kondakow und Schatz.

Krystalle von neutraler Reaction. Dasselbe ist physiologisch unwirksam. In Wasser, selbst in heissem, ist es nahezu unlöslich, dagegen wird es reichlich aufgenommen von Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Chloroform, weniger reichlich von kaltem Alkohol und von Eisessig. 1000 Thle. Alkohol von 95 bis 96 Proc. lösen bei 12° C. nur 2,3 Thle. Kosin. Die Lösungen des Kosins zeigen kein Rotationsvermögen. In concentrirter Schwefelsäure löst sich das Kosin bei 15° C. mit gelblicher Farbe ohne Zersetzung auf (1 : 2) und krystallisirt beim Abkühlen der Lösung in wohl ausgebildeten Nadeln wieder aus. Bei längerem Stehen nimmt die Lösung zunächst eine tiefgelbe, dann bräunliche und endlich schön scharlachrothe Farbe an. Letztere Färbung tritt sogleich auf, wenn man jene Lösung gelinde erwärmt; in diesem Fall macht sich gleichzeitig ein Geruch nach Isobuttersäure bemerkbar. Letztere Säure tritt in einer Menge von 34,5 Proc. auf, wenn das Kosin mit Schwefelsäure von 15 Proc. sechs bis zehn Stunden lang auf 150 bis 170° erhitzt wird. Die kalt gesättigte alkoholische Lösung des Kosins wird durch alkoholische Eisenchloridlösung zunächst wenig verändert, nach kurzer Zeit jedoch bleibend roth gefärbt. Die gleiche Färbung tritt ein, wenn die Lösung des Kosins in verdünnten, wässerigen, ätzenden oder kohlensauren Alkalien längere Zeit sich selbst überlassen oder gelinde erwärmt wird.

Protokosin: $C^{29}H^{38}O^{9}$. Zur Darstellung dieser physiologisch ebenfalls unwirksamen Verbindung wird das ätherische Extract der Kussoblüthen, welches etwa 25 Proc. beträgt, mit siedendem Petroleumäther am Rückflusskühler erschöpft, die Lösungen werden hierauf durch Destillation von Petroleumäther befreit, die restirenden Massen wieder in Aether gelöst und diese Flüssigkeiten mit wässeriger Sodalösung von 25 Proc. wiederholt ausgeschüttelt. Diese Sodaauszüge sind alsdann mit verdünnter Schwefelsäure zu übersättigen, mit Aether auszuschütteln, die von Aether befreiten Extracte in wenig absolutem Alkohol zu lösen und im Vacuum der Krystallisation zu überlassen. Die nach längerem Stehen ausgeschiedenen Krystalle sind schliesslich durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol zu reinigen. Das Protokosin bildet weisse, seidenglänzende, bei 176° C. schmelzende Nadeln, die unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht löslich in Aether und Chloroform sind. In seinem Verhalten zeigt das Protokosin grosse Aehnlichkeit mit dem Kosin (Leichsenring).

Kosotoxin: $C^{26}H^{34}O^{10}$, ist der physiologisch wirksame Bestandtheil der Kussoblüthen. Zu dessen Gewinnung werden die Mutterlaugen des Protokosins mit kalter zehnprocentiger Sodalösung aufgenommen, die erzielte Lösung wird alsdann rasch filtrirt, mit der zehnfachen Menge Wasser verdünnt und mit Essigsäure angesäuert. Der hierdurch gebildete Niederschlag wird hierauf mit Wasser ausgewaschen und durch Wiederholung obiger Operationen weiter gereinigt. Das Kosotoxin bildet nach dem Trocknen im Vacuum ein gelblich gefärbtes, amorphes Pulver, welches unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und Chloroform ist. Es schmilzt bei 80° C. In seinen Reactionen zeigt es Aehnlichkeit mit dem Kosin, jedoch wirkt es reducirend auf alkalische Kupferlösung und auf ammoniakalische Silbernitratlösung ein. Wird es 20 Minuten lang mit der 20fachen Menge fünfprocentiger Barythydratlösung gekocht, so geht es in Kosin über. Letzteres kann der alkalischen Lösung, nach dem Ansäuern mit Essigsäure, durch Aether entzogen werden (Leichsenring). Nach Kondakow und Schatz kommt dem Kosotoxin die Formel $C^{25}H^{32}O^{9}$ zu.

Als Kamalin kommt eine rothgelbe, krystallinische Masse im Handel vor, welche aus der durch Petroleumäther entfetteten Kamala, den von den Früchten der *Rottlera tinctoria s. Mallotus philippinensis* abgeriebenen rothen

Drüsen, durch Auskochen mit Alkohol dargestellt werden soll. Durch wiederholte Umkrystallisation aus Alkohol, Aether oder Eisessig lassen sich aus jenem käuflichen Kamalin feine, nadelförmige, nur wenig gefärbte Krystalle isoliren, welche vielleicht identisch sind mit dem von Anderson als Rottlerin, von Perkin als Mallotoxin bezeichneten, durch Extraction der Kamala mit Schwefelkohlenstoff und Umkrystallisiren des hierdurch erhaltenen Productes aus Benzol oder Toluol gewonnenen Körper (s. unten). Beim Erhitzen des käuflichen Kamalins mit Natronkalk oder Zinkstaub resultirt ein öliges, angenehm riechendes, allmählich erstarrendes Liquidum, aus welchem durch Lösen in heissem Alkohol ein in glänzenden Blättchen krystallisirender, bisher jedoch nicht näher untersuchter Körper isolirt werden kann (E. Schmidt).

A. G. Perkin konnte der Kamala durch Alkohol sechs Substanzen entziehen: Rottlerin, Isorottlerin, Wachs, ein Harz von hohem und ein Harz von niedrigem Schmelzpunkt, sowie einen gelben, krystallisirbaren Farbstoff. Ausserdem ist in der Kamala noch eine geringe Menge ätherisches Oel und ein reducirend wirkender Zucker enthalten. Von obigen sechs Substanzen sind Isorottlerin und das höher schmelzende Harz in Schwefelkohlenstoff nicht löslich, während die übrigen sich darin lösen.

Rottlerin: $C^{33}H^{30}O^9$, Mallotoxin, der Hauptbestandtheil der Kamala, wird am besten durch Einengen des Schwefelkohlenstoffauszuges erhalten. Das Rottlerin krystallisirt in lachsfarbenen, bei 191° C., nach Jawein und Bartolotti bei 200° C. schmelzenden Tafeln, welche unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht löslich in Aether und in Alkalien sind. Durch Kaliumpermanganat wird es zu Oxalsäure und Benzoësäure oxydirt. Bei der Behandlung mit Salpetersäure vom specif. Gewicht 1,5 entstehen Oxalsäure, o- und p-Nitrozimmtsäure (s. S. 1100) und p-Nitrobenzoësäure (s. S. 1044). Gegen Basen verhält sich das Rottlerin wie eine schwache einbasische Säure.

Das Isorottlerin: $C^{12}H^{12}O^5$, krystallisirt in kleinen, bei 198 bis 199° C. schmelzenden, lachsfarbenen Tafeln. Es unterscheidet sich von dem Rottlerin hauptsächlich durch seine Unlöslichkeit in Schwefelkohlenstoff, Chloroform und Benzol.

Der gelbe Farbstoff bildet gelbe, bei 192 bis 193° C. schmelzende Nadeln. Das Harz von niedrigerem Schmelzpunkt: $C^{12}H^{12}O^3$, welches schon unter 100° C. schmilzt, ist dunkelroth gefärbt. Es ist dem Rottlerin sehr ähnlich in seinem Verhalten. Das Harz von höherem Schmelzpunkt besitzt eine gelbe Farbe.

Filixstoffe. Das Rhizom von *Aspidium filix mas* und das daraus dargestellte ätherische Extract enthält neben ätherischem Oel (s. S. 1313) und fettem Oel (nach J. Katz im Wesentlichen aus Oelsäureglycerid, gemischt mit wenig Palmitinsäure- und Cerotinsäure-Glycerid bestehend) Filicin, Flavaspidsäure, Albaspidin und Aspidinol. Das Vorkommen von Aspidin in dem Filixextract des Handels ist nach A. Hausmann darauf zurückzuführen, dass dasselbe bisweilen zum Theil aus dem Rhizom von *Aspidium spinulosum* dargestellt wird.

Filicin, Filixsäure, *Acidum filicicum*, findet sich je nach Standort und Jahreszeit in wechselnden Mengen in dem Rhizom von *Aspidium filix mas*, von *Athyrium filix femina* (Hausmann) und von *Aspidium rigidum* (Bowman). Das Filicin scheidet sich bei der Aufbewahrung des ätherischen Extractes von *Aspidium filix mas* allmählich krystallinisch ab. Zur Reindarstellung wäscht man diesen körnigen Absatz mit Aether-Alkohol und krystallisirt dann das Ungelöste aus Essigäther um (siehe auch Bestimmung des Filicins).

Dem Filicin kommt nach Luck die Formel $C^{26}H^{30}O^9$, nach Grabowski

$C^6H^3(OH)(O.C^4H^7O)^2$, Dibutyrylphloroglucin, nach Daccomo $C^{14}H^{16}O^5$ zu. Nach Poulson entspricht das Filicin im krystallisirten Zustande der Formel $C^{36}H^{40}O^{12}$; das krystallisirte Filicin ist jedoch physiologisch unwirksam. Löst man aber dieses Filicin in verdünnter Natronlauge und giesst diese Lösung in überschüssige Salzsäure, so scheidet sich nach Poulson amorphe, physiologisch wirksame Filixsäure: $C^{36}H^{42}O^{13}$, ab, welche nach dem Auswaschen und Trocknen bei 125° C. schmilzt. Durch Kochen mit Aether geht letztere Verbindung wieder in ihr krystallisirbares Anhydrid, das Filicin, über. M. Gallas stellt diese Angaben Poulson's in Abrede; er ertheilt dem amorphen und dem krystallisirten Filicin die Formel $C^{18}H^{22}O^6$. Das reine Filicin bildet kleine, blassgelbe, rhombische Täfelchen, die bei 184,5° C. schmelzen. Dasselbe ist in Wasser, Methyl- und Aethylalkohol unlöslich; in Aether ist es schwer löslich. An siedendem Essigäther erfordert es 7 bis 8 Thle. zur Lösung. Durch schmelzendes Kalihydrat wird es in Phloroglucin und Isobuttersäure gespalten. Beim achtstündigen Erhitzen von 1 Thl. Filicin mit 2 Thln. Zinkstaub und 5 Thln. Natronlauge von 15 Proc. wird neben Fettsäuren und Methyläthern des Phloroglucins (s. S. 1020) Filicinsäure: $C^8H^{10}O^3$, gebildet (R. Böhm). Letztere scheidet sich aus dem Filtrate auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure krystallinisch aus. Die Filicinsäure krystallisirt in kleinen, farblosen Würfeln oder Octaëdern, die bei 213 bis 214° C. schmelzen. Sie löst sich in 70 Thln. kochenden Wassers und in 10 Thln. siedenden Alkohols. In Aether ist sie wenig löslich. Eisenchlorid färbt die wässerige und alkoholische Lösung der Filicinsäure intensiv roth. Kaliumpermanganat oxydirt die Filicinsäure (wässerige Lösung des Kaliumsalzes) zu Essigsäure, Isobuttersäure und Dimethylmalonsäure: $(CH^3)^2C(CO.OH)^2$.

Flavaspidsäure: $C^{23}H^{28}O^8$, findet sich in den Mutterlaugen von der Reindarstellung des Filicins. Sie krystallisirt aus Methylalkohol in langen, gelben, bei 81° C. zusammensinternden und bei 154 bis 155° C. schmelzenden Prismen. Flavaspidsäure ist auch in dem Rhizom von *Athyrium filix femina* und *Aspidium spinulosum* enthalten (Böhm, Hausmann).

Albaspidin kommt in dem Rhizom von *Aspidium filix mas* nur in sehr kleiner Menge vor; das Rhizom von *Aspidium spinulosum* enthält etwas mehr davon. Es bildet feine, farblose, bei 148 bis 149° C. schmelzende Nadeln, die ziemlich leicht in Aether und Benzol, schwerer in Alkohol löslich sind. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid dunkelroth gefärbt (Böhm, Hausmann).

Aspidinol: $C^{12}H^{16}O^4$, krystallisirt aus heissem Wasser in feinen, weissen, bei 143° C. schmelzenden Nadeln, die in Benzol und Petroleumäther schwer, in sonstigen Lösungsmitteln leicht löslich sind. Eisenchlorid färbt die alkoholische Lösung grün (Böhm, Hausmann).

Aspidin: $C^{23}H^{32}O^7$, findet sich in dem Rhizom von *Aspidium spinulosum*. Es krystallisirt aus heissem Alkohol oder Aceton in gelben, schief abgeschnittenen, oft zu Kugeln vereinigten Prismen, welche bei 123° C. schmelzen.

Den vorstehenden Verbindungen stehen jedenfalls die von Poulson aus *Aspidium spinulosum* isolirten Stoffe: Polystichin, Polystichalbin, Polystichinin, Polystichocitrin und Polystichoflavin, nahe oder sind damit identisch.

Ueber die Filixgerbsäure s. S. 1313.

Bestimmung des Filicins im *Extractum filicis* (G. Fromme). 5 g Extract, 30 g Aether und 100 g Barythydratlösung (von 2 Proc.) werden in einer 200 g-Flasche fünf Minuten lang anhaltend geschüttelt, die Mischung

hierauf sofort in einen Scheidetrichter gebracht und 10 bis 15 Minuten der Ruhe überlassen. Alsdann werden 86 g der unteren, wässerigen Lösung (= 4 g Extract) mit 25 bis 30 Tropfen Salzsäure von 25 Proc. übersättigt und nach einander mit 25, 15, 10 und 10 ccm Aether ausgeschüttelt. Die klaren Aetherauszüge sind je durch ein kleines Filter in ein gewogenes Kölbchen zu filtriren und ist der Aether dann abzudestilliren. Der eventuell bei 40 und dann bei 80° C. getrocknete Rückstand entspricht der Menge Rohfilicin in 4 g Extract.

Zur Ermittelung des Reinfilicins ist das nicht getrocknete Rohfilicin in 1 ccm Amylalkohol und 1 ccm Methylalkohol über einer kleinen Flamme zu lösen und sind dieser Lösung hierauf 29 ccm Methylalkohol derartig zuzusetzen, dass man zunächst tropfenweise zugiebt, bis die Lösung beim Umschwenken nicht wieder klar wird und erst dann den Rest des Methylalkohols rasch zusetzt, um hierdurch das Filicin flockig auszuscheiden. Nach 10- bis 12stündigem Stehen im Keller bei möglichst niedriger Temperatur wird das ausgeschiedene Filicin auf einem kleinen, gewogenen Filter gesammelt, Kolben- und Filterinhalt mit zweimal 5 ccm Methylalkohol nachgewaschen, das Filter mit Inhalt vorsichtig zwischen Fliesspapier ausgedrückt, dann in das Kölbchen zurückgethan und in demselben, nebst dem an den Wandungen sitzenden Filicin, zunächst bei 40° C. und schliesslich bei 80° C. getrocknet.

Der Gehalt an Rohfilicin beträgt (nach obiger Methode bestimmt) in gutem *Extractum filicis* etwa 20 Proc., an Reinfilicin 6 bis 9 Proc.

Zum Nachweis von Aspidin (*Aspidium spinulosum*) im *Extractum filicis* verreibt man 10 g oder mehr davon mit der zwei- bis vierfachen Menge Magnesia usta zu einem homogenen Pulver, schüttelt dieses mit der 100fachen Menge Wasser an, lässt unter zeitweiligem Umrühren 1 bis $1^1/_2$ Tag stehen und filtrirt alsdann. Das Filtrat wird hierauf mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt, der ausgeschiedene Niederschlag gesammelt, mit Wasser ausgewaschen und über Schwefelsäure getrocknet. Dieses Rohfilicin wird alsdann mit soviel absolutem Aether übergossen, als eben zur Lösung nöthig ist und letztere verschlossen bei Seite gestellt. Bei Anwesenheit von Aspidin erstarrt die ganze Lösung nach wenigen Stunden zu einem krystallinischen Brei, in welchem man unter dem Mikroskope leicht die nadelförmigen Krystalle des Aspidins erkennen kann. Bei Abwesenheit von Aspidin bleibt die Lösung auch nach langem Stehen dickflüssig und scheiden sich nur ausnahmsweise krümlige Bestandtheile aus (A. Hausmann).

Pannastoffe. Aus dem Rhizom des südafrikanischen Farrnkrautes *Aspidium athamanthicum,* welches bisweilen als Bandwurmmittel angewendet wird, sind isolirt Pannasäure, Flavopannin und Albopannin.

Die Pannasäure: $C^{11}H^{14}O^4$, Pannol, kommt in dem *Aspidium athamanticum* in einer physiologisch unwirksamen und in einer physiologisch wirksamen Form vor. Zur Darstellung dieser beiden Verbindungen schüttelt man das ätherische Extract der Pannawurzel, nachdem es mit Aether bis zur dünnflüssigen Consistenz versetzt ist, mit wässeriger, sechs- bis zehnprocentiger Natriumcarbonatlösung, trennt letztere von der ätherischen Schicht und schüttelt sie noch wiederholt mit Aether aus. Beim Verdunsten der Aetherlösungen scheidet sich krystallinische, physiologisch unwirksame Pannasäure ab, die durch Abpressen und Umkrystallisiren aus Alkohol leicht zu reinigen ist. Die von unwirksamer Pannasäure befreite Sodalösung wird hierauf, zur Gewinnung der wirksamen Pannasäure, mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt und diese Mischung alsdann mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Abdestilliren des Aethers verbleibt eine rothbraune, im Exsiccator

allmählich krystallinisch werdende Masse, welche durch Waschen mit wenig absolutem Alkohol und Umkrystallisiren des hierbei Ungelösten aus heissem Alkohol gereinigt werden kann. Die „wirksame" Pannasäure bildet fast farblose, bei 136 bis 137° C. schmelzende Krystalle, die unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht löslich in Aether sind. Auch in Petroleumäther und in Benzol ist sie löslich. Die „unwirksame" Pannasäure krystallisirt in dünnen, glänzenden, blassgelben, bei 192° C. schmelzenden Prismen, die in kaltem Wasser unlöslich, leicht löslich in heissem Alkohol und Aether sind. Sie enthält eine $O.CH^3$-Gruppe. Die wirksame und die unwirksame Pannasäure scheinen gleiche Zusammensetzung zu haben. Eisenchlorid färbt die alkoholische Lösung der wirksamen Pannasäure rothbraun, die der unwirksamen schwarz-grün. Beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure entwickeln beide Pannasäuren den Geruch nach Isobuttersäure (R. Böhm, Kürsten).

Flavopannin: $C^{20}H^{23}O^6(O.CH^3)$, und Albopannin: $C^{21}H^{24}O^7$, werden durch fractionirte Krystallisation aus Aceton, in dem Flavopannin schwer, Albopannin leichter löslich ist, getrennt. Das Flavopannin bildet citronengelbe, bei 151° C. schmelzende Prismen, die leicht löslich in Aether, Benzol und Essigäther sind. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit intensiv gelber Farbe, die beim Erwärmen in Scharlachroth übergeht; gleichzeitig tritt Buttersäuregeruch auf. Das Albopannin krystallisirt in weissen, seidenglänzenden, bei 147° C. schmelzenden Nadeln, die leicht löslich in Aether, Benzol und Essigäther sind. Eisenchlorid färbt die alkoholische Lösung braunroth. Flavo- und Albopannin sind giftig: periphere Muskelwirkung (A. Heffter).

Digitalin.

Mit dem Namen „Digitalin" pflegt das wirksame Princip sowohl der kurz vor der Blüthe gesammelten Blätter, als auch der Samen der wild wachsenden *Digitalis purpurea* bezeichnet zu werden. Die betreffenden Präparate tragen jedoch meist durchaus keinen einheitlichen Charakter, sondern bilden Gemenge verschiedener Digitalisbestandtheile und zum Theil auch deren Zersetzungsproducte. Die Art und das Mengenverhältniss der in den käuflichen, als Digitalin bezeichneten Präparaten enthaltenen Bestandtheile sind je nach dem Ausgangsmaterial und der Darstellungsweise sehr verschieden. Das Gleiche gilt von den chemischen, physikalischen und physiologischen Eigenschaften derselben. Ist auch die Wirkungsweise der verschiedenen Digitaline qualitativ annähernd die gleiche — verlangsamende Action auf die Herzthätigkeit —, so walten doch quantitativ wesentliche Wirkungsdifferenzen ob. Bezüglich ihrer physikalischen Eigenschaften und ihrer Bereitungsweise zerfallen die Handelsproducte in ein amorphes, in Wasser und Alkohol leicht, in Chloroform aber schwer lösliches, aus Digitalissamen dargestelltes Präparat: Deutsches Digitalin, — und in ein mehr oder minder krystallinisches oder krystallisirtes, in Wasser und in Alkohol schwer lösliches, in Chloroform dagegen leicht lösliches, aus Digitalisblättern dargestelltes Product: Französisches Digitalin oder Digitalin von Homolle und Digitalin von Nativelle —. Von diesen Präparaten übt das Digitalin von Nativelle oder das krystallisirte Digitalin physiologisch die stärkste Wirkung aus. Ihrer chemischen Natur nach gehören die Digitalisbestandtheile, welche sämmtlich stickstofffrei sind, theils zur Gruppe der Bitterstoffe, theils zu der der Glycoside.

Nach H. Kiliani sind die von ihm aus den Digitalisblättern isolirten Glycoside völlig verschieden von den aus den Digitalissamen gewonnenen.

Digitonin und *Digitalin* (*Digitalinum verum*) konnten von Kiliani bisher überhaupt nicht in den Digitalisblättern aufgefunden werden.

Digitalin von Nativelle. Zur Darstellung dieses Präparates werden 1000 g gepulverter Digitalisblätter mit 1000 g Wasser, in welchem zuvor 250 g neutralen Bleiacetats gelöst sind, innig gemengt und nach 24stündigem Stehen in einem Verdrängungsapparat mit Alkohol von 50 Proc. erschöpft. Der erhaltene Auszug wird alsdann mit einer gesättigten wässerigen Lösung von 40 g Natriumbicarbonat versetzt, durch Destillation von Alkohol befreit, der Rückstand auf 2000 g eingedampft und nach dem vollständigen Erkalten mit dem gleichen Gewicht Wasser verdünnt. Nach vollständiger Klärung wird die ausgeschiedene Masse gesammelt, abgepresst, in 1000 g Alkohol von 80 Proc. fein suspendirt, die Mischung hierauf zum Sieden erhitzt und mit 10 g Bleiacetat versetzt. Die nach dem Erkalten filtrirte Flüssigkeit wird sodann mit 50 g gepulverter Thierkohle versetzt, durch Destillation von Alkohol befreit, der Rückstand mit der Kohle eingetrocknet, zerrieben und im Verdrängungsapparat mit Chloroform erschöpft. (Im Rückstand verbleibt das Digitin.) Die Chloroformlösung liefert beim Verdunsten Rohdigitalin, gemengt mit Harz und Fett. Zur Reinigung desselben löst man es unter Erwärmen in 100 g Alkohol von 90 Proc., setzt 1 g Bleiacetat, gelöst in möglichst wenig Wasser, und 10 g gereinigter, feinkörniger Thierkohle zu, lässt das Gemisch zehn Minuten lang sieden, filtrirt nach dem Erkalten und Absetzen und wäscht den Rückstand mit Alkohol nach. Nach dem Abdestilliren des Alkohols verbleibt alsdann das Digitalin gemengt mit etwas Fett als krystallinische Masse zurück. Löst man letztere hierauf in 10 g Alkohol von 90 Proc., fügt der Lösung noch 5 g Aether und 15 g Wasser zu und schüttelt die Mischung tüchtig durch, so bilden sich in der Ruhe zwei Schichten, von denen die obere, gefärbte, das Fett, die untere, nicht gefärbte, dagegen das Digitalin enthält. Beim freiwilligen Verdunsten letzterer Lösung scheidet sich das Digitalin in Krystallen aus, die durch Waschen mit Aether nahezu farblos werden. Um das Digitalin vollkommen weiss zu erhalten, löst man es nochmals in der 20fachen Menge Chloroform, verdunstet die filtrirte Lösung zur Trockne, löst hierauf den Rückstand in 30 g Alkohol von 90 Proc., setzt 5 g gekörnter Thierkohle zu, kocht zehn Minuten lang, filtrirt und lässt die Flüssigkeit von Neuem freiwillig verdunsten. Eine weitere Reinigung der abermals ausgeschiedenen Krystalle kann noch dadurch bewirkt werden, dass man sie in 8 Thln. heissen Alkohols von 90 Proc. löst, die Lösung mit 4 Thln. Aether und 8 Thln. Wasser versetzt und die klare Mischung zur Krystallisation bei Seite stellt. Die Ausbeute an krystallisirtem Digitalin beträgt 0,1 Proc. der von der zweijährigen Pflanze, unmittelbar vor der Blüthe, gesammelten Blätter.

Das krystallisirte Digitalin bildet weisse, feine, lockere, glänzende, zu Gruppen oder Büscheln vereinigte Nadeln von neutraler Reaction. Es ist geruchlos und entwickelt erst langsam einen bittteren, an die Pflanze erinnernden Geschmack. In Wasser, selbst in kochendem, ist es kaum löslich, auch Aether und Benzol lösen nichts davon auf. An Alkohol von 90 Proc. erfordert es bei 15° C. 12 Thle., bei Siedehitze nur 6 Thle. zur Lösung; in Chloroform ist es sehr leicht löslich. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit grüner Farbe auf, die durch Bromdampf in Johannisbeerroth übergeht. Salpetersäure löst es zunächst ohne Färbung auf; alsbald tritt jedoch eine Gelbfärbung der Lösung ein. Salzsäure löst es mit grünlichgelber, allmählich in Smaragdgrün übergehender Farbe. Das nach der obigen, Nativelle'schen Vorschrift bereitete krystallisirte Digitalin besteht im Wesentlichen, vielleicht auch nahezu vollständig aus dem am stärksten wirkenden Digitalisbestandtheil, dem Digitoxin (s. unten).

Digitalin von Homolle. Zur Bereitung dieses Digitalins erschöpft man gepulverte Digitalisblätter mit Alkohol von 40 bis 50 Proc., versetzt die Auszüge mit Bleiessig im geringen Ueberschuss, filtrirt und macht das Filtrat mit concentrirter Sodalösung schwach alkalisch. Nach abermaliger Filtration wird der Alkohol durch Destillation entfernt, der Rückstand zum dünnen Syrup eingedampft und nach dem Erkalten mit so viel Gerbsäurelösung versetzt, als dadurch noch ein Niederschlag entsteht. Das nach 24 Stunden als braune, pechartige Masse abgeschiedene gerbsaure Digitalin wird alsdann mit lauwarmem Wasser einige Male abgewaschen, hierauf mit der gleichen Gewichtsmenge fein zerriebener Bleiglätte oder fein zerriebenem Zinkoxyd innig gemischt, im Wasserbade getrocknet und mit Alkohol von 90 Proc. heiss extrahirt. Der blassgelb gefärbte Auszug ist sodann mit reiner Thierkohle zu entfärben und die nach dem freiwilligen Verdunsten oder nach dem Verdampfen der farblosen Lösung im Vacuum zurückbleibende, gelblichweisse, krystallinische Masse durch Extraction mit Aether noch von geringen Mengen Fett und anderen Substanzen zu befreien.

Das nach obigen Angaben dargestellte Homolle'sche Digitalin bildet weisse oder gelblichweisse, geruchlose Warzen oder Schuppen von neutraler Reaction und höchst bitterem Geschmack. Es löst sich in 2000 Thln. kalten und 1000 Thln. kochenden Wassers. In Alkohol von 90 Proc. und in Eisessig ist es leicht löslich, schwer löslich dagegen in Aether. Concentrirte Schwefelsäure löst es zunächst mit braunschwarzer Farbe, die allmählich in Braunroth und zuletzt in Carmoisinroth übergeht. Von concentrirter Salzsäure wird es anfänglich mit gelblicher Farbe gelöst, dieselbe geht jedoch bald in Smaragdgrün über. Das Homolle'sche Digitalin besteht nach Schmiedeberg aus einem Gemenge von Digitoxin, *Digitalin* und Digitogenin (s. unten), worunter das *Digitalin* besonders vorwaltet.

Werden die französischen Digitaline in kleiner Menge mit einem Gemisch gleicher Theile Alkohol und concentrirter Schwefelsäure durchfeuchtet, hierauf bis zur eintretenden gelblichen Färbung erwärmt und dann ein Tropfen Eisenchlorid zugesetzt, so tritt eine grünblaue, sehr beständige Färbung auf (noch bei 0,1 mg nach Lafon). Deutsches Digitalin giebt diese Reaction nicht.

Deutsches Digitalin. Die Darstellung dieses Präparates entspricht im Allgemeinen der des Homolle'schen Digitalins; sie unterscheidet sich davon nur dadurch, dass als Ausgangsmaterial die Digitalissamen Verwendung finden, und dass das nach jener Vorschrift schliesslich resultirende Digitalin noch mit Wasser extrahirt und die hierbei erzielte wässerige Lösung bei mässiger Wärme oder im Vacuum verdunstet wird. Letzterer Verdunstungsrückstand, also der wasserlösliche Theil des nach Homolle aus Digitalissamen dargestellten Digitalins, bildet das sogenannte deutsche Digitalin.

Das deutsche Digitalin bildet ein gelblichweisses, luftbeständiges, amorphes Pulver von neutraler Reaction und intensiv bitterem Geschmack. In kaltem und in warmem Wasser, sowie in Alkohol ist es leicht löslich; Aether und Chloroform lösen nur sehr wenig davon auf. Die wässerige Lösung desselben schäumt, wenn sie stark geschüttelt wird. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit röthlichbrauner, nach längerer Zeit in Kirschroth übergehender Farbe. Rührt man die frisch bereitete Lösung mit einem Glasstäbchen um, welches zuvor in Bromwasser oder in eine Lösung von 1 Thl. Aetzkali und 5 Thln. Wasser, zu welcher so viel Brom zugesetzt ist, dass sie dauernd gelb gefärbt erscheint, eingetaucht war, so tritt sofort eine violettrothe, sehr charakteristische Färbung auf. Auf vorsichtigen Zusatz von Wasser geht letztere Färbung in Grün über. Von starker Salzsäure wird es mit gelb-

grüner Farbe gelöst. Nach H. Kiliani besteht das aus Digitalissamen gewonnene deutsche Digitalin mindestens zur Hälfte aus Digitonin. Als wesentlichen, für die Herzwirkung wahrscheinlich allein in Betracht kommenden Bestandtheil enthält dasselbe *Digitalin* (*Digitalinum verum*), wogegen die Existenz des Digitaleïns fraglich ist. Die Leichtlöslichkeit des deutschen Digitalins in Wasser wird, da Digitonin und *Digitalin* im reinen Zustande im Wasser sehr schwer löslich sind, nur durch die Gegenwart von schmierigen, amorphen Körpern bedingt.

Das Digitoxin: $C^{31}H^{32}O^{7}$ nach Schmiedeberg, $C^{34}H^{54}O^{11}$ nach Kiliani, ist der wirksamste Bestandtheil der Digitalisblätter, aus welchem nach Schmiedeberg im Wesentlichen das krystallisirte Digitalin von Nativelle besteht. Das Digitoxin kann nach Kiliani aus den Digitalisblättern dargestellt werden, indem man dieselben zunächst mit kaltem Wasser erschöpft und nach dem Wiedertrocknen mit Alkohol von 50 Proc. extrahirt. Letzterer Auszug wird mit Bleiessig ausgefällt, der Niederschlag nach dem Absetzen abgesogen, das Filtrat von dem grössten Theil des Alkohols durch Destillation im Vacuum befreit und der Rückstand wiederholt mit Aether ausgeschüttelt. Diese Aetherauszüge werden hierauf mit Wasser ausgeschüttelt, durch Destillation concentrirt und schliesslich der Krystallisation überlassen. Die auf diese Weise erzielten grünlichen Krystalle sind durch Umkrystallisiren aus kochendem Alkohol von 85 Proc., unter Anwendung von Thierkohle, zu reinigen (Ausbeute 0,1 Proc.). Aus Digitalissamen konnte Kiliani kein Digitoxin isoliren.

Das Digitoxin bildet farblose, perlmutterglänzende Nadeln oder zu Warzen gruppirte, blätterige Krystalle, die in Wasser, Benzol und Schwefelkohlenstoff unlöslich, in Aether schwer löslich, in Alkohol und Chloroform leicht löslich sind. Salzsäure vom specif. Gewicht 1,19 löst es in der Kälte farblos, beim gelinden Erwärmen mit grüner bis bräunlichgrüner Farbe. Von concentrirter Schwefelsäure wird es mit bräunlicher oder grünlichbrauner Farbe gelöst; ein Zusatz von Brom bedingt keine weitere Veränderung. Wird eine geringe Menge Digitoxin in 3 bis 4 ccm Eisessig gelöst, dieser Lösung eine Spur officineller Eisenchloridlösung zugesetzt und die schwach gelbliche Lösung alsdann mit einem gleichen Volum reiner concentrirter Schwefelsäure unterschichtet, so tritt zunächst eine schmutzig braungrüne Zone auf, die sich aber sehr rasch verändert, indem sich die obere Schicht der Schwefelsäure braunroth färbt, während darüber ein breites, intensiv blaugrünes Band auftritt, dessen Färbung bald in Indigblau übergeht. Nach C. C. Keller tritt diese Reaction (Keller'sche Reaction) noch bei Gegenwart von $^1/_{10}$ mg Digitoxin in 1 ccm Eisessig deutlich auf. Diese Reaction kann nach Kiliani auch in der Weise ausgeführt werden, dass man das Digitoxin in einem Eisessig löst, dem auf 100 ccm 1 ccm Ferrisulfatlösung (7,5 g *Liqu. Ferri sulf. oxydat.* von 1,429 specif. Gewicht in 100 ccm Wasser) zugesetzt ist, und diese Lösung dann mit dem gleichen Volum eisenhaltiger Schwefelsäure (100 ccm reine Schwefelsäure, 1 ccm obiger Ferrisulfatlösung) unterschichtet. Hierbei tritt zunächst eine dunkele Zone und nach zwei Minuten über derselben ein blauer Streifen auf; letzterer verbreitert sich allmählich, so dass nach 30 Minuten der ganze Eisessig tief indigblau gefärbt erscheint.

Auch in dem *Infusum Digitalis* lässt sich nach C. C. Keller das Digitoxin durch obige Reaction nachweisen. Zu diesem Zweck schüttelt man 10 ccm des filtrirten, 1 : 10 bereiteten Infusums mit 2 bis 3 ccm Alkohol und 10 ccm Chloroform, lässt die Chloroformschicht durch ein mit Chloroform befeuchtes kleines Filter abfliessen und prüft den Verdunstungsrückstand des Chloroformauszuges, wie oben angegeben ist. Wird 1 Thl. Digitoxin mit

10 Thln. eines Gemisches aus 8 Thln. Alkohol von 50 Proc. und 2 Thln. Salzsäure vom specif. Gewicht 1,19 übergossen, so löst es sich nach vier bis fünf Stunden auf, indem es in Digitoxigenin: $C^{22}H^{32}O^4$, und Digitoxose: $C^6H^{12}O^4$, gespalten wird (Kiliani):

$$C^{34}H^{54}O^{11} + H^2O = C^{22}H^{32}O^4 + 2\,C^6H^{12}O^4.$$

Das Digitoxigenin bildet farblose, bei 230° C. schmelzende Krystalle. Durch ein Gemisch aus gleichen Theilen Alkohol und rauchender Salzsäure wird es in Anhydro-Digitoxigenin: $C^{22}H^{30}O^3$, welches in farblosen Prismen krystallisirt, verwandelt. Beim Erhitzen mit alkoholischer Natronlauge geht das Digitoxigenin in das blätterige Natriumsalz der Dixgeninsäure: $C^{22}H^{34}O^5$, über. Die Digitoxose: $C^6H^{12}O^4$, bildet tafelförmige, bei 101° C. schmelzende Krystalle, welche mit eisenhaltiger Eisessig-Schwefelsäure (siehe oben) eine Blaufärbung liefern.

Bestimmung des Digitoxins nach Keller und Fromme. 28 g getrockneten Digitalisblätterpulvers werden mit 280 g Alkohol von 69 Proc. drei Stunden, unter öfterem Umschütteln, macerirt, hierauf durch ein Filter von 18 cm Durchmesser 207 g (= 20 g Blätter) abfiltrirt und auf dem Wasserbade auf 25 g eingedampft. Dieses Extract wird unter Nachspülen mit Wasser in ein Arzneiglas von 250 ccm Inhalt gebracht, die Flüssigkeit zu 222 g verdünnt und unter sanftem Umschwenken mit 25 g Bleiessig vermischt. Von dieser Mischung werden 132 g durch ein dichtes Filter abfiltrirt, diesem Filtrat wird eine Lösung von 5 g Natriumsulfat in 7 g Wasser zugefügt und werden nach dem Absetzen des Bleisulfats 130 g (= 10 g Digitalisblätter) in einen Scheidetrichter abgegossen oder filtrirt. Nach Zusatz von 2 ccm Ammoniak von 10 Proc. ist hierauf diese Flüssigkeit vier bis fünf Mal mit je 30 ccm Chloroform auszuschütteln, die Chloroformauszüge sind dann durch ein dichtes, mit Chloroform befeuchtetes Filter in ein gewogenes Kölbchen (K) zu filtriren und durch Destillation von Chloroform zu befreien. Das restirende Roh-Digitoxin ist hierauf in 3 g Chloroform zu lösen und die Lösung mit 7 g Aether und 50 g Petroleumäther zu versetzen. Das ausgeschiedene Digitoxin ist alsdann, nach vollständiger Klärung der Flüssigkeit, auf einem kleinen Filter zu sammeln, Kölbchen (K) und Filter sind mit etwas Petroleumäther nachzuwaschen und ist hierauf, nach dem Abtropfen, das auf dem Filter befindliche Digitoxin durch Uebergiessen mit heissem absolutem Alkohol zu lösen. Diese Lösung ist in dem Kölbchen (K) zu verdunsten, der Rückstand mit 5 ccm Aether zu übergiessen, letzterer ebenfalls abzudunsten und das restirende Digitoxin, nach dem Trocknen im Wasserbade, zu wägen. Mittlerer Gehalt: 0,26 Proc.[1]). Bei der Prüfung von *Tinctura Digitalis* dampft man 200 g davon auf dem Wasserbade auf 20 g ein und verfährt dann, wie oben angegeben.

Die Bestimmung des Digitoxingehaltes in den Digitalisblättern hat nur einen relativen Werth, da bei der specifischen Digitaliswirkung noch andere Bestandtheile mit in Betracht kommen.

Digitophyllin: $C^{32}H^{52}O^{10}$ (?), ist nach Kiliani ein weiteres, dem Digitoxin in der Löslichkeit in Chloroform und in dem Verhalten gegen eisenhaltige Eisessig-Schwefelsäure (s. oben) ähnliches Herzgift der Digitalisblätter. Das Digitophyllin ist schwerer löslich als Digitoxin. Es krystallisirt aus

[1]) Caesar und Loretz fanden im Mittel 0,3 Proc. Digitoxin, in Blättern von nicht blühenden Pflanzen sogar noch mehr. Bei normaler, vor Licht geschützter Aufbewahrung der Blätter im ganzen Zustande (Ballenverpackung) konnte nach Jahresfrist keine wesentliche Verminderung des Digitoxingehaltes constatirt werden.

wasserhaltigem Methylalkohol in perlmutterglänzenden Prismen oder Tafeln. Es schmilzt gegen 230° C. Dasselbe ist ein Glycosid.

Digitonin: $C^{27}H^{46}O^{14} + 5\,H^2O$, und *Digitalin:* $C^{35}H^{56}O^{14}$, die Hauptbestandtheile des deutschen Digitalins, werden nach H. Kiliani in folgender Weise isolirt: 1 Thl. deutsches Digitalin wird in 4 Thln. Alkohol von 95 Proc. gelöst, diese Lösung mit 5 Thln. Aether vermischt und 24 Stunden lang bei Seite gestellt. Das ausgeschiedene rohe Digitonin wird alsdann abgesogen, in der zehnfachen Menge Alkohol von 85 Proc. gelöst und diese Lösung sofort in Wasser von 45° C. gestellt. Nach sechs- bis achtstündigem Stehen hat sich die Hauptmenge des Digitonins in lockeren Krystallkrusten abgeschieden, welche durch Absaugen und Auswaschen mit Alkohol von 85 Proc. vollständig rein erhalten werden.

Die von dem Rohdigitonin getrennte alkoholisch-ätherische Lösung dient zur Gewinnung des *Digitalins*. Dieselbe wird zunächst gewogen und in einer kleinen Probe davon der Trockensubstanzgehalt (T) bestimmt. Hierauf destillirt man den Aether-Alkohol soweit ab, bis der Rückstand 1,6 × T beträgt und vermischt ihn alsdann mit 2,4 × T Wasser. Das nach 24stündigem Stehen ausgeschiedene rohe *Digitalin* lässt man abtropfen, wäscht es mit Alkohol von 10 Proc. und schliesslich mit Wasser aus, trocknet es auf Thonplatten und reinigt es durch Auflösen in kochendem Alkohol von 95 Proc., unter Anwendung von etwas Blutkohle. Die heiss gesättigte Lösung erstarrt nach dem Erkalten zu einem dicken Brei körniger Massen, welche abzusaugen und bei gelinder Wärme zu trocknen sind.

Das Digitonin: $C^{27}H^{46}O^{14} + 5\,H^2O$, bildet farblose Nadeln oder dichte, weisse, warzenförmige Gebilde, welche mit 600 Thln. kaltem und 50 Thln. warmem Wasser keine klare Lösung geben, sich aber in 50 Thln. Alkohol von 50 Proc. klar lösen. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit rother Farbe, welche auf Zusatz eines Tropfens Bromwasser noch verstärkt wird. Concentrirte Salzsäure löst das Digitonin ohne Färbung, bei längerem Stehen, oder beim Erwärmen tritt jedoch zunächst eine gelbe und schliesslich eine rothviolette Färbung auf. Bei der Keller'schen Reaction (s. oben) liefert es nur eine rosenrothe, bald verblassende Zone. Das Digitonin ist ein Glycosid, dessen Lösungen linksdrehend sind. Getrocknet, beginnt es bei 225° C. zusammenzusintern. Wird das Digitonin in alkoholischer Lösung mit Salzsäure erwärmt, so wird es gespalten in Traubenzucker, Galactose und Digitogenin: $C^{15}H^{24}O^3$:

$$C^{27}H^{46}O^{14} + H^2O = C^{15}H^{24}O^3 + C^6H^{12}O^6 + C^6H^{12}O^6.$$

Das Digitogenin bildet farblose, zu Warzen gruppirte, kleine Nadeln, die unlöslich in Wasser, löslich in 35 Thln. kochenden und in mehr als 100 Thln. kalten Alkohols von 93 Proc., sowie in 30 Thln. Chloroform sind. Durch Oxydation mit Chromsäure in Eisessiglösung geht das Digitonin in krystallisirbare Digitogensäure: $C^{28}H^{44}O^8$, über. $KMnO^4$ führt die Digitogensäure in alkalischer Lösung in Oxydigitogensäure: $C^{28}H^{42}O^9$, und in Digitsäure: $C^{20}H^{32}O^8$, die beide krystallisirbar sind, über. Beim Kochen der Digitogensäure mit Kalilauge werden Digitosäure: $C^{26}H^{42}O^7$, und Hydrodigitosäure: $C^{26}H^{44}O^6$, die beide ebenfalls krystallisirbar sind, gebildet.

Digitalin s. Digitalinum verum: $C^{35}H^{56}O^{14}$.

(*Digitalinum verum Kiliani.*)

Das *Digitalin*, der wirksamste Bestandtheil des deutschen Digitalins, bildet ein amorphes, weisses, schwach bitter schmeckendes Pulver, welches in Wasser aufquillt und sich bei gewöhnlicher Temperatur in etwa 1000 Thln.

Wasser und 100 Thln. Alkohol von 50 Proc. löst. Die wässerigen Lösungen schäumen beim Schütteln. Heisser Alkohol von 90 Proc. löst reichliche Mengen von *Digitalin*; beim Erkalten erstarrt diese Lösung zu einem Brei scheinbar krystallinischer Körner. In Chloroform und Aether ist es nahezu unlöslich.

Concentrirte Schwefelsäure löst das *Digitalin* mit orangegelber Farbe, die rasch in Blutroth übergeht. Fügt man zu der noch gelben Lösung einen Tropfen Bromwasser, Salpetersäure oder verdünnte Eisenchloridlösung, so tritt eine intensiv kirschrothe Färbung auf, die rasch in ein wenig beständiges Blauroth übergeht. Concentrirte Salzsäure löst das *Digitalin* mit goldgelber Farbe; beim Erwärmen tritt eine granat- bis violettrothe Färbung ein. Bei der Keller'schen Reaction (s. oben) liefert das *Digitalin* eine feurig-carminrothe Zone. Das *Digitalin* schmilzt gegen 217° C. Wird das *Digitalin* (1 Thl.) mit 8 Thln. Alkohol von 50 Proc. und 2 Thln. Salzsäure von 1,19 specif. Gewicht eine halbe Stunde auf dem Wasserbade erhitzt, so wird es gespalten in Digitaligenin: $C^{22}H^{30}O^3$, welches in farblosen, bei 211° C. schmelzenden Nadeln krystallisirt, Traubenzucker und Digitalose: $C^7H^{14}O^5$, einen zuckerartigen, bisher nicht krystallisirbaren Körper.

Prüfung. Die Identität des *Digitalins* ergiebt sich durch die Löslichkeitsverhältnisse, durch das charakteristische Verhalten seiner heiss gesättigten alkoholischen Lösungen beim Erkalten, durch das Verhalten gegen concentrirte Schwefelsäure und Salzsäure, sowie bei der Keller'schen Reaction (s. S. 1640). Beim Erhitzen auf dem Platinblech (0,1 g) verbrenne es bis auf einen unwägbaren Rückstand.

Beim Uebergiessen einiger Körnchen des *Digitalins* mit etwa 2 ccm Kalilauge von 10 Proc. trete innerhalb einer Minute keine Färbung ein; die Gegenwart amorpher Nebenglycoside würde sich hierbei sofort durch eine intensive Gelbfärbung bemerkbar machen.

Rührt man das *Digitalin* mit Wasser zu einem dünnen Brei an, setzt unter Umschütteln auf je 100 Thle. des verwendeten Wassers 22 Thle. Amylalkohol zu und lässt 24 Stunden lang verschlossen stehen, so scheiden sich bei Gegenwart von Digitonin deutliche Krystallwarzen aus (H. Kiliani).

Digitaleïn, nach Schmiedeberg ein Bestandtheil des deutschen Digitalins, ist eine gelbliche, amorphe Masse, die sich in Wasser in jedem Mengenverhältniss zu einer schäumenden Flüssigkeit löst. Auch in absolutem Alkohol ist es leicht löslich, wenig dagegen in Chloroform. Von concentrirter Salzsäure wird es mit hellgelber, von concentrirter Schwefelsäure und Brom mit violettrother Farbe gelöst. Kiliani konnte Digitaleïn, d. h. ein in Wasser leicht lösliches und stark wirksames Herzgift sowohl aus den Samen, als auch aus den Blättern von *Digitalis purpurea* isoliren. Die chemische Natur dieses Stoffes ist bisher noch nicht ermittelt.

Digitoflavon: $C^{15}H^{10}O^6 + H^2O$, bedingt die gelbe Farbe der Aetherauszüge der Digitalisblätter. Zur Darstellung desselben wird der mit Alkohol von 50 Proc. bereitete Auszug der Digitalisblätter von der Hauptmenge des Alkohols befreit und dann mit Aether ausgeschüttelt. Die Aetherlösung wird dann mit $^1/_3$ Volum Sodalösung von 1 Proc. geschüttelt und hierauf der Aether bis auf ein kleines Volum abdestillirt. Das ausgeschiedene Digitoflavon wird dann mit Aether und Chloroform gewaschen und schliesslich aus Alkohol von 70 Proc. umkrystallisirt. Gelbe Krystalle, die in Wasser kaum löslich sind und im reinen Zustande auch von Aether, Eisessig und Aceton nur wenig gelöst werden. Das Digitoflavon ist ein dreiatomiges Phenol, welches den Verbindungen der Quercetingruppe nahesteht. Es verkohlt bei 300° C. (F. Fleischer).

Digitin, passives Digitalin oder *Substance crystallisée inerte* nennt Nativelle einen in farblosen, geschmacklosen Nadeln krystallisirenden Digitalisbestandtheil, welcher keine Wirkung auf den Organismus ausübt. In Wasser, Aether und Chloroform ist es kaum löslich; heisser Alkohol löst es leicht auf. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit rother Farbe auf.

Die von Walz als *Digitalin*, Digitaloin oder Digitaloinsäure, Digitalacrin und Digitalosamin bezeichneten Digitalisbestandtheile, ebenso die Spaltungsproducte des *Digitalins*, das Digitaletin, Paradigitaletin und Digitaliretin, dürften kaum als chemische Individuen zu betrachten sein. Aehnliches gilt von dem *Digitalin* von Kosmann und dessen Spaltungsproducten, dem Digitaliretin und der Digitalinsäure.

Zum Nachweis des Digitalins, bezüglich der Digitalisbestandtheile in forensisch-chemischen Fällen versetzt man nach Dragendorff das zerkleinerte Untersuchungsobject mit so viel Eisessig, dass die Menge desselben annähernd der des vorhandenen Wassers gleichkommt, und verdünnt nach einiger Zeit das Gemisch mit Wasser zum dünnen Brei. Flüssigkeiten sind eventuell zuvor zur Extractconsistenz einzudampfen. Nach 24stündigem Stehen bei 40 bis 50° C. versetzt man alsdann die Masse mit dem dreifachen Volum Alkohol, digerirt abermals 24 Stunden, colirt hierauf, destillirt den Alkohol von der filtrirten Flüssigkeit ab und schüttelt den abermals filtrirten Rückstand wiederholt bei 40° C. mit Benzol aus. Die Benzolauszüge sind jedoch erst nach jedesmaligem Erkalten abzuheben, alsdann mit destillirtem Wasser zu waschen und nach dem Filtriren zu verdunsten. Die gleiche Operation ist mit der durch Benzol erschöpften Flüssigkeit hierauf mit Chloroform auszuführen. Um die Verdunstungsrückstände der Benzol- und Chloroformauszüge auf Digitalin, bezüglich auf Digitalisbestandtheile zu prüfen, bedient man sich einestheils des physiologischen Verhaltens, anderentheils besonders der Keller'schen Reaction (s. S. 1640), sowie des Verhaltens gegen Schwefelsäure und Bromwasser (vergl. deutsches Digitalin). Letztere Reaction wird zwar durch das Delphinin, bezüglich das Delphinoidin (siehe S. 1433), ebenfalls hervorgerufen, jedoch werden jene Basen nur der alkalischen Lösung durch Ausschütteln mit Chloroform, Benzol etc. entzogen, während das Digitalin aus essigsaurer Lösung vollständig von Chloroform und von Amylalkohol, theilweise auch von Aether und Benzol aufgenommen wird. Petroleumäther entzieht der sauren Lösung kein Digitalin.

Pikrotoxin: $C^{30}H^{34}O^{13}$.

Syn.: *Picrotoxinum*, Pikrotoxinsäure (Cocculin).

Das Pikrotoxin, der wirksame Bestandtheil der Kokkelskörner, der Früchte von *Menispermum Cocculus*, ist von Boullay 1820 entdeckt und von Pelletier und Couerbe, Paterno und Oglialoro, Barth und Kretschy, E. Schmidt und Löwenhardt, R. J. Meyer und Bruger, sowie Anderen untersucht worden. Zur Darstellung desselben kocht man die grob gepulverten, eventuell durch warmes Auspressen von der Hauptmenge des vorhandenen Fettes befreiten Kokkelskörner wiederholt mit Wasser aus, versetzt die colirten, heissen Auszüge mit einer zur Ausfällung genügenden Menge Bleiacetatlösung, entbleit das Filtrat durch Schwefelwasserstoff und engt die abermals filtrirte Flüssigkeit auf ein kleines Volum ein. Die nach mehrtägigem Stehen ausgeschiedenen Krystallmassen werden alsdann durch Absaugen und Waschen mit wenig kaltem Wasser möglichst von der Mutterlauge befreit und hierauf durch Umkrystallisiren, zunächst aus kochendem Wasser und schliesslich aus siedendem, starkem Alkohol, unter Anwendung von etwas Thierkohle, gereinigt. Das dem Rohpikrotoxin beigemengte Coc-

culin bleibt bei dem Umkrystallisiren aus starkem Alkohol ungelöst. Das Pikrotoxin kann auch in der Weise aus den möglichst entfetteten Kokkelskörnern gewonnen werden, dass man dieselben zweimal mit heissem Alkohol auszieht, von diesen Auszügen den Alkohol abdestillirt, den Rückstand durch Schütteln mit Petroleumäther oder Schwefelkohlenstoff entfettet und die ausgeschiedenen Krystallmassen durch wiederholte Umkrystallisation aus kochendem Wasser reinigt.

Das Pikrotoxin krystallisirt in farblosen, meist sternförmig gruppirten, bei 199 bis 200° C. schmelzenden Nadeln. Es ist geruchlos, reagirt neutral, besitzt intensiv bitteren Geschmack und übt giftige Wirkung auf den Organismus aus. In kaltem Wasser ist das Pikrotoxin ziemlich schwer löslich; kochendes Wasser, ebenso Alkohol lösen dagegen reichliche Mengen davon auf. In Aether ist es nur wenig löslich; von Chloroform, Amylalkohol, Eisessig, wässerigen, ätzenden Alkalien und von Ammoniak wird es ziemlich leicht gelöst. Die alkoholische Pikrotoxinlösung ist linksdrehend. Starken Basen gegenüber verhält es sich wie eine schwache Säure; die betreffenden Verbindungen zeichnen sich jedoch durch Unbeständigkeit und mangelnde Krystallisationsfähigkeit aus. Aus ammoniakalischer Lösung wird das Pikrotoxin durch Basisch-Bleiacetat gefällt. Concentrirte Schwefelsäure löst das Pikrotoxin mit orangegelber Farbe, die durch eine Spur Kaliumdichromat in Violett, durch etwas mehr Kaliumdichromat in Braun übergeführt wird. Mischt man das Pikrotoxin mit der dreifachen Menge Salpeter, durchfeuchtet das Gemenge mit concentrirter Schwefelsäure und setzt alsdann starke Natronlauge im Ueberschuss zu, so tritt eine intensive Rothfärbung ein — Langley'sche Reaction —. Uebergiesst man eine Spur Pikrotoxin auf einem Uhrglase mit einem Tropfen einer 20procentigen Lösung von Benzaldehyd in absolutem Alkohol und fügt dann einen Tropfen concentrirte Schwefelsäure, ohne Umrühren, zu, so tritt eine violettrothe Färbung auf (H. Melzer). Fehling'sche Kupferlösung, sowie ammoniakalische Silberlösung werden in der Wärme durch Pikrotoxin reducirt.

Wird das Pikrotoxin direct oder in wässeriger oder ätherischer Lösung mit Brom behandelt, so wird es zunächst in Pikrotoxinin und Pikrotin (siehe unten) gespalten; von diesen Körpern wird jedoch der erstere sofort in Monobrompikrotoxinin: $C^{15}H^{15}BrO^{6}$, verwandelt, während der letzte fast unverändert bleibt. Durch Reduction mit Zinkstaub und Essigsäure kann das in Wasser sehr schwer lösliche Monobrompikrotoxinin in Pikrotoxinin verwandelt werden. Das Verhalten des Pikrotoxins gegen Brom kann daher, unter Anwendung einer heissen wässerigen Lösung, zur Spaltung desselben in seine Componenten Pikrotoxinin und Pikrotin Verwendung finden. Beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge oder beim Schmelzen mit Kalihydrat werden aus dem Pikrotoxin harzartige Körper, Spuren phenolartiger Verbindungen, Essigsäure, Ameisensäure und Oxalsäure gebildet. Beim Erhitzen mit Natronkalk oder mit Zinkstaub entsteht neben öligen Producten Aceton. Wird das Pikrotoxin wiederholt anhaltend mit der 20fachen Menge Benzol gekocht, so wird es gespalten in Pikrotoxinin: $C^{15}H^{16}O^{6}$, und Pikrotin: $C^{15}H^{18}O^{7}$:

$$C^{30}H^{34}O^{13} = C^{15}H^{16}O^{6} + C^{15}H^{18}O^{7}.$$

Von diesen Spaltungsproducten geht das Pikrotoxinin in Lösung, während das Pikrotin fast vollständig ungelöst bleibt. In welcher Verbindungsform Pikrotoxinin und Pikrotin in dem Pikrotoxin enthalten sind, ist noch unentschieden. Jedenfalls kann es sich dabei nicht um ein mechanisches Gemenge jener, erst als Spaltungsprodute auftretenden Verbindungen handeln. Werden Pikrotoxinin und Pikrotin im molecularen Verhältnisse in heissem Wasser gelöst, so resultirt beim Erkalten wieder Pikrotoxin.

Das Pikrotoxinin krystallisirt mit 1 Mol. Wasser in farblosen, bei 200 bis 201° C. schmelzenden, stark giftig wirkenden Tafeln, von denen 100 g Wasser bei 15 bis 18° C. 0,138 bis 0,148 g, 100 g Benzol bei 21 bis 22° C. 0,346 bis 0,359 g lösen. Gegen Schwefelsäure und gegen Salpeter, Schwefelsäure und Natronlauge verhält es sich wie das Pikrotoxin. Linksdrehend.

Das Pikrotin bildet feine, weisse, bei 240 bis 245° C. schmelzende, nicht giftige Nadeln, von denen 100 g Wasser bei 15 bis 18° C. 0,153 bis 0,159 g, 100 g Benzol bei 21 bis 22° C. 0,0199 bis 0,0226 g lösen. Concentrirte Schwefelsäure färbt es erst nach längerer Zeit blassgelb; bei der Behandlung mit Salpeter, Schwefelsäure und Natronlauge tritt keine Rothfärbung, sondern nur Gelbfärbung ein. Durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und amorphem Phosphor geht das Pikrotin in Pikrotinsäure: $C^{15}H^{18}O^4$ (Pikrotoxinsäure), über; weisse, glänzende, bei 143° C. schmelzende Nadeln, welche leicht in Alkohol, wenig in Wasser löslich sind.

Für den Nachweis des Pikrotoxins in gerichtlich-chemischen Fällen ist es von Wichtigkeit, dass dasselbe aus neutraler und saurer Lösung nur von Aether, Chloroform und Amylalkohol, nicht dagegen von Benzol und Petroleumäther aufgenommen wird. Der alkalischen Lösung wird das Pikrotoxin durch jene Lösungsmittel nicht entzogen.

Um das Pikrotoxin im Bier nachzuweisen, dampft man dasselbe nach Neutralisation mit gebrannter Magnesia zum Syrup ein, digerirt denselben mit dem vier- bis fünffachen Volum Alkohol, verdunstet den alkoholischen Auszug, löst den Rückstand in heissem Wasser, filtrirt durch ein angefeuchtetes Filter und schüttelt das Filtrat nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure wiederholt mit Aether oder Chloroform aus. Der Verdunstungsrückstand der Chloroform- oder Aetherauszüge ist nöthigenfalls nochmals mit heissem Wasser aufzunehmen, zu filtriren und abermals zu verdunsten oder von Neuem mit Aether oder Chloroform auszuschütteln. Das schliesslich resultirende Pikrotoxin kann durch Lösen mit Wasser, Versetzen der Lösung mit etwas Bleiacetat und Entbleien des Filtrats durch H^2S noch gereinigt werden. Zur qualitativen Erkennung des Pikrotoxins dient seine grosse Krystallisationsfähigkeit, sein bitterer Geschmack, seine physiologische Wirkung, sowie sein Verhalten gegen Schwefelsäure, das Melzer'sche und das Langley'sche Reagens (s. oben). Der Nachweis des Pikrotoxins in anderen Untersuchungsobjecten ist in einer ähnlichen Weise zu führen, wie der im Bier (Dragendorff).

Das Cocculin: $C^{19}H^{26}O^{10}$ (Anamirtin), welches neben Pikrotoxin sich in kleiner Menge in den Kokkelskörnern findet (s. oben), bildet feine, weisse, geschmacklose Nadeln, welche schwer löslich in heissem Wasser, fast unlöslich in kaltem Wasser, Alkohol und Aether sind. Concentrirte Schwefelsäure färbt es nur blassgelb; die Langley'sche Reaction liefert es nicht (Löwenhardt).

Timboïn: $C^{27}H^{26}O^8$, ist der wirksame Bestandtheil des Timbo, einer in Brasilien zur Betäubung von Fischen verwendeten Leguminose (*Paullinia pinnata*, *Tephrosia toxicaria*?). Zur Darstellung des Timboïns extrahirt man die Wurzel oder den Stamm der Timbopflanze mit Alkohol, engt diese Auszüge bis auf ein kleines Volum ein, wäscht die ausgeschiedene zähe Extractmasse mit Wasser und löst sie alsdann in Aether. Diese ätherische Lösung wird hierauf mit Sodalösung, bezüglich mit verdünnter Natronlauge wiederholt ausgeschüttelt, der Aether dann abdestillirt und der Rückstand im Exsiccator getrocknet. Behufs weiterer Reinigung wird das Rohtimboïn zunächst mit Petroleumäther ausgekocht, der Rückstand in Chloroform gelöst und diese Lösung wiederholt mit Petroleumäther partiell gefällt. Anfangs fällt

hierbei stark gefärbte Substanz aus; sobald die Ausscheidung eine rein weisse ist, fügt man Petroleumäther im Ueberschuss zu, sammelt diesen Niederschlag, löst ihn heiss in Benzol und versetzt diese Lösung bis zur beginnenden Trübung mit Petroleumäther. Beim Erkalten scheidet sich dann das Timboïn in harten, gelblichweissen, sandigen Körnern aus, die gegen 83° C. schmelzen. Das Timboïn ist fast unlöslich in Wasser und in Petroleumäther, sehr leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol. Das Timboïn ist ein Nervengift. Werden 5 g Timboïn mit 250 ccm Alkohol von 95 Proc. und 25 ccm Salzsäure vom specif. Gewicht 1,115 sechs bis sieben Stunden lang am Rückflusskühler gekocht, so scheiden sich beim Erkalten feine Nadeln des nicht giftigen Anhydrotimboïns: $C^{27}H^{24}O^{7}$, aus. Letzteres schmilzt bei 215 bis 216° C.

Ausser Timboïn und wenig Anhydrotimboïn enthält die Timbopflanze, besonders in dem Stamm und in den Aesten, noch eine ölige, campherartige Substanz, das Timbol: $C^{10}H^{16}O$ (Pfaff).

Derrid: $C^{33}H^{21}O^{7}(O.CH^{3})^{3}$, findet sich neben Anhydroderrid: $C^{33}H^{19}O^{6}(O.CH^{3})^{3}$, in der Wurzel von *Derris eliptica*. Die Darstellung dieser Verbindungen geschieht in einer ähnlichen Weise, wie die des Timboïns (siehe oben), die Trennung derselben wird durch Aether, worin Derrid löslich, Anhydroderrid sehr schwer löslich ist, bewirkt. Das Derrid bildet ein hellgelbes, amorphes, stark giftiges (Fischgift) Pulver, welches gegen 73° C. schmilzt. Dasselbe ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Petroleumäther, leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform und Essigäther. Beim Kochen mit alkoholischer Salzsäure geht es in Anhydroderrid über. Letzteres bildet hellgelbe, bei 214° C. schmelzende Nadeln, die unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, Aether, Essigsäure und Petroleumäther sind. Das Anhydroderrid ist für Fische nicht giftig (v. Sillevoldt).

Pachyrhizid: $C^{30}H^{18}O^{8}(O.CH^{3})^{2}$, kommt neben Anhydropachyrhizid: $C^{30}H^{16}O^{7}(OCH^{3})^{2}$, in den Samen von *Pachyrhizus angulatus* vor. Die Darstellung und Trennung dieser Verbindungen geschieht aus den entfetteten Samen in ähnlicher Weise wie die des Derrids und Anhydroderrids (siehe oben). Die Eigenschaften derselben stehen denen der Derrisbestandtheile nahe. Pachyrhizid ist amorph, Anhydropachyrhizid krystallisirbar: hellgelbe, bei 182° C. schmelzende Nadeln (v. Sillevoldt).

Oleo de Tamacoaré ist ein in Brasilien, entsprechend dem Copaïvabalsam, aus Bäumen der Gattung Caraïpa gewonnenes Oel, welches von den Eingeborenen als Mittel gegen Hautkrankheiten verwendet wird. Dasselbe bildet ein gelblichbraunes, dickflüssiges, fast geruchloses Liquidum, welches schwerer als Wasser ist. Es ist unlöslich in Wasser und in kohlensauren Alkalien, leicht löslich in Alkohol und in verdünnter kalter Kalilauge. Das Oleo de Tamacoaré scheint ein einheitlicher Körper der Formel $C^{23}H^{34}O^{5}$ zu sein, der bei längerer Aufbewahrung bisweilen auch in den krystallisirten Zustand übergeht. Quecksilberchlorid ruft in der alkoholischen Lösung des Oeles eine gallertartige Abscheidung hervor, die nach dem Trocknen ein weisses, in Chloroform lösliches Pulver bildet. Auf Zusatz von Alkohol scheidet sich letztere Verbindung aus ihrer Lösung in Chloroform in weissen Nadeln: $C^{23}H^{33}O^{5}.HgCl$, ab. Beim längeren Kochen mit starker Kalilauge wird das Oel unter Bildung von Normal-Caprylsäure, Normal-Buttersäure und anderen Körpern zersetzt.

Caparrapiöl ist die Ausschwitzung eines columbischen Baumes *Nectandra caparrapi*. Dasselbe ist ein weisses oder mehr oder minder schwarz gefärbtes Liquidum, welches schwer löslich ist in Alkohol, Aether, Chloro-

form und Benzol. Aus demselben lässt sich eine Säure, die Caparripinsäure: $C^{15}H^{26}O^3$, gewinnen, die weisse, bei 84,5° C. schmelzende Nadeln bildet. Der Hauptbestandtheil des Caparrapiöls ist ein bei 260° C. siedender Sesquiterpenalkohol: $C^{15}H^{26}O$, das Caparrapiol (Tapia).

Drimin: $C^{13}H^{14}O^4$, nennt O. Hesse eine bisher wenig charakterisirte Substanz, die sich in der Rinde von *Drimys granatensis* findet. Dasselbe bildet ein mikrokrystallinisches, bei etwa 256° C. schmelzendes Pulver von schwach bräunlicher Farbe, welches unlöslich in Wasser und in Aether, wenig löslich in kaltem Alkohol, leicht löslich in heissem Alkohol und Chloroform ist.

Drimol: $C^{28}H^{58}O^2$, kommt in den Blättern von *Drimys granatensis* vor. Dasselbe wird aus dem Aetherextract durch Auflösen in heissem Alkohol und Abkühlen letzterer Lösung als gelatinöse, krystallinische Masse erhalten, die sich durch Umkrystallisiren aus Alkohol, unter Anwendung von Thierkohle, reinigen lässt. Das Drimol krystallisirt bei 50 bis 60° C. aus Alkohol in kleinen, weissen, bei 73 bis 74° C. schmelzenden Nadeln, welche unlöslich in Wasser, leicht löslich in heissem Alkohol, sowie in Aether und in Chloroform sind. Essigsäureanhydrid führt das Drimol in das bei 42 bis 43° C. schmelzende, in kleinen, weissen Blättchen krystallisirende Acetyl-Drimol: $C^{28}H^{57}(C^2H^3O)O^2$, über (O. Hesse).

Die Bestandtheile der Coto- und Paracotorinde sind von Jobst und Hesse, sowie von Ciamician und Silber eingehend untersucht:

Cotoïn: $C^{14}H^{12}O^4$ oder $C^6H^2\begin{cases}(OH)^2\\O\,.\,CH^3\\CO\,.\,C^6H^5\end{cases}$, ist neben Dicotoïn: $C^{25}H^{20}O^6$,

und Phenylcumalin: $C^{11}H^8O^2$, in der echten Cotorinde, einer aus Bolivia eingeführten, anscheinend von einer Laurinee abstammenden Droge, enthalten (circa 1,5 Proc.). Zur Darstellung desselben wird die gröblich gepulverte Rinde mit kaltem Aether extrahirt, dieser Auszug mit Petroleumäther, welcher eine schwarzbraune, ölig-harzige Substanz abscheidet, vermischt und die geklärte Flüssigkeit alsdann der Verdunstung überlassen. Aus jener öligharzigen Masse kann durch Auskochen mit Kalkwasser und Versetzen der erzielten Lösung mit Salz- oder Essigsäure noch Cotoïn isolirt werden. Das Rohcotoïn ist durch Umkrystallisiren aus kochendem Wasser, unter Anwendung von Thierkohle, zu reinigen. Das Cotoïn bildet blassgelbe, neutral reagirende, bei 130° C. schmelzende Prismen oder Tafeln von beissend scharfem Geschmack. Es ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol und Schwefelkohlenstoff, nahezu unlöslich in Petroleumäther. Auch von ätzenden und kohlensauren Alkalien wird es gelöst, jedoch durch Säuren aus diesen Lösungen wieder abgeschieden. In Wasser, selbst in kochendem, ist es nur schwer löslich. Sein Staub verursacht Niesen und Reiz zum Husten. Concentrirte Salpetersäure färbt das Cotoïn allmählich blutroth, concentrirte Schwefelsäure braungelb. Seine wässerige Lösung reducirt in der Kälte Gold- und Silbersalze, in der Wärme Fehling'sche Kupferlösung. Durch Einwirkung von starker Salzsäure oder von schmelzendem Kalihydrat wird es unter Bildung von Benzoësäure und Phloroglucin: $C^6H^3(OH)^3$, zersetzt. Bei wiederholter Behandlung des Rohcotoïns mit kochendem Wasser erhielt O. Hesse Dicotoïn: $C^{25}H^{26}O^6$, welches in blätterigen, bei 73 bis 74° C. schmelzenden Krystallen sich abscheidet. Letzteres ist vielleicht als eine Verbindung von Cotoïn und Phenylcumalin, möglicher Weise auch nur als ein Gemisch von beiden anzusprechen.

Das Phenylcumalin: $C^6H^5\,.\,C^5H^3O^2$, krystallisirt aus siedendem Petroleumäther in farblosen oder blassgelblichen, glänzenden Nadeln, welche bei

68° C. schmelzen. Wird das Phenylcumalin mit Kalilauge von 20 Proc. destillirt, so geht Acetophenon: $C^6H^5—CO—CH^3$, über. Beim Schmelzen mit Kalihydrat resultirt Benzoësäure.

Paracotoïn: $C^{12}H^8O^4$, findet sich neben Leucotin: $C^{17}H^{16}O^5$, Hydrocotoïn: $C^{15}H^{14}O^4$, Protocotoïn: $C^{16}H^{14}O^6$, Methyl-Hydrocotoïn: $C^{16}H^{16}O^4$, Methyl-Protocotoïn: $C^{17}H^{16}O^6$, Piperonylsäure: $C^8H^6O^4$ (s. S. 1084), und ätherischem Oel in der Paracotorinde. Zur Darstellung dieser Verbindungen wird die Paracotorinde mit Aether extrahirt, der Aether von den Auszügen abdestillirt und der allmählich krystallinisch erstarrende Rückstand nach dem Abpressen der fractionirten Krystallisation aus heissem Alkohol unterworfen. Das hierbei sich zuerst ausscheidende Paracotoïn bildet blassgelbe, sublimirbare, bei 152° C. schmelzende, neutral reagirende, geschmacklose Blättchen. In Wasser ist es schwer löslich, leicht löslich in Aether, Chloroform und siedendem Alkohol. Concentrirte Schwefelsäure und Salpetersäure lösen es mit gelbbrauner Farbe. Beim Kochen mit Kalilauge liefert das Paracotoïn farblose, bei 82 bis 83° C. schmelzende, nach Cumarin riechende Blättchen von Acetopiperon (Paracumarhydrin): $C^9H^8O^3$ oder $C^6H^3<^{O}_{O}>CH^2—CO—CH^3$, sowie Paracotoïnsäure: $C^{12}H^{10}O^5$, eine gelbe, amorphe, bei 108° C. schmelzende Masse. Beim Schmelzen mit Kalihydrat resultirt als Hauptproduct Piperonylsäure: $C^8H^6O^4$ (s. S. 1084).

Das Leucotin: $C^{17}H^{16}O^5$, wird nach O. Hesse[1]) dem krystallinischen Gemenge obiger Stoffe, deren Hauptmenge es bildet, durch wenig Eisessig entzogen. Es krystallisirt in weissen, leichten, bei 97° C. schmelzenden, neutral reagirenden Prismen, welche wenig in Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Chloroform und Eisessig löslich sind. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit dunkelgelber, concentrirte Salpetersäure mit blaugrüner Farbe. Durch Einwirkung von schmelzendem Kalihydrat werden gebildet Benzoësäure, Protocatechusäure, Ameisensäure, Cotogenin: $C^{16}H^{16}O^6$, welches in gelblichen, bei 210° C. schmelzenden Tafeln krystallisirt und mit Protocatechyl-Trimethylphloroglucin: $C^6H^2(O.CH^3)^3—CO.C^6H^3(OH)^2$, identisch ist, sowie flüchtiges, bei 51 bis 52° C. schmelzendes Hydrocoton: $C^9H^{12}O^3$, welches mit Trimethylphloroglucin: $C^6H^3(O.CH^3)^3$, identisch ist.

Hydrocotoïn: $C^{15}H^{14}O^4$ oder $C^6H^2\begin{cases}OH\\(O.CH^3)^2\\CO.C^6H^5\end{cases}$, bildet blassgelbe, grosse, bei 98° C. schmelzende Prismen, welche leicht in Aether und Chloroform löslich sind. Concentrirte Salzsäure führt es beim Erhitzen in Benzoësäure und Chlormethyl über.

Protocotoïn: $C^{16}H^{14}O^6$ oder $C^6H^2\begin{cases}OH\\(O.CH^3)^2\\CO.C^6H^3<^{O}_{O}>CH^2\end{cases}$, krystallisirt in hellgelben, monoklinen, bei 141 bis 142° C. schmelzenden Prismen, welche in Alkohol schwerer löslich sind als die Krystalle des Hydrocotoïns. Eisenchlorid ruft in der verdünnt-alkoholischen Lösung, ebenso wie in der des Hydrocotoïns, eine rothbraune Färbung hervor. Salpetersäure vom specif. Gewicht 1,4 löst das Protocotoïn mit blaugrüner Farbe. Concentrirte Salzsäure spaltet beim Erhitzen Chlormethyl und Protocatechusäure ab.

Methyl-Hydrocotoïn: $C^{16}H^{16}O^4$ oder $C^6H^2\begin{cases}(O.CH^3)^3\\CO.C^6H^5\end{cases}$ (früher Dibenzoylhydrocoton genannt), krystallisirt in weissen, wetzsteinförmigen, bei

[1]) Nach Ciamician und Silber ist das Leucotin nur ein Gemisch aus Methyl-Hydrocotoïn und Methyl-Protocotoïn.

113° C. schmelzenden, destillirbaren Prismen, die sich leicht in kochendem Alkohol, Aether und Chloroform lösen. Schmelzendes Kalihydrat spaltet es in Benzoësäure und Hydrocoton: $C^9H^{12}O^3$ (s. oben).

Methyl-Protocotoïn: $C^{17}H^{16}O^6$ oder $C^6H^2\begin{cases}(O.CH^3)^3\\CO.C^6H^3<\begin{matrix}O\\O\end{matrix}>CH^2\end{cases}$ (früher Oxyleucotin genannt), bildet grosse, weisse, bei 133,5° C. schmelzende Prismen, die unlöslich in Kali- und Natronlauge, schwer löslich in kaltem Aether und Chloroform, leicht löslich in kochendem Alkohol und Eisessig sind. Concentrirte Salpetersäure löst es mit blaugrüner Farbe. Schmelzendes Kalihydrat zerlegt es in Hydrocoton: $C^9H^{12}O^3$ (s. oben), und Protocatechusäure. Brom spaltet das Methyl-Protocotoïn in Chloroformlösung in Tribromhydrocoton: $C^9H^9Br^3O^3$ (Schmelzp. 145° C.), und Piperonylsäure (s. S. 1084).

Das Cotoïn und Paracotoïn sind als Mittel gegen Diarrhöe und *Cholera nostras* empfohlen worden.

Das ätherische Oel der Paracotorinde ist ein farbloses, angenehm riechendes Liquidum von 0,9275 specif. Gewicht. Dasselbe enthält Cadinen: $C^{15}H^{24}$ (s. S. 1174), und Methyleugenol.

Athamantin: $C^{24}H^{30}O^7$, findet sich in der Wurzel und in den Samen (nicht in den Blättern) von *Athamanta Oreoselinum s. Peucedanum Oreoselinum* (Schnedermann, Winckler). Zur Darstellung desselben wird die getrocknete Wurzel oder der Samen mit Alkohol ausgezogen, der Verdunstungsrückstand der filtrirten Auszüge mit der achtfachen Menge Aether aufgenommen, diese Lösung mit Thierkohle entfärbt und alsdann der freiwilligen Verdunstung überlassen. Die hierbei zurückbleibende, allmählich körnig-krystallinisch erstarrende Masse ist durch Umkrystallisation aus verdünntem Alkohol zu reinigen. Das Athamantin krystallisirt in weissen, glänzenden Nadeln, zuweilen auch in grossen, farblosen Säulen oder Quadratoctaëdern. Es riecht, namentlich beim Erwärmen, ranzig seifenartig und zeigt einen ranzigen, etwas bitteren Geschmack. Es schmilzt bei 79° C. In Wasser ist es nicht löslich, leicht löslich aber in Alkohol und Aether, sowie in fetten und ätherischen Oelen. Durch Erhitzen im Chlorwasserstoffstrom, oder durch Kochen mit starker Salzsäure wird es in Oreoselon: $C^{14}H^{12}O^4$ (s. Peucedanin), und Valeriansäure: $C^5H^{10}O^2$, gespalten. Die gleiche Spaltung wird durch wässerige ätzende Alkalien bewirkt:

$$C^{24}H^{30}O^7 + H^2O = C^{14}H^{12}O^4 + 2\,C^5H^{10}O^2.$$

Laserpitin: $C^{15}H^{22}O^4$, kommt in der weissen Enzianwurzel, der Wurzel von *Laserpitium latifolium* (1,5 Proc.) vor (Feldmann). Behufs Gewinnung dieses Bitterstoffes erschöpft man die zerkleinerte Wurzel in der Wärme mit Petroleumäther, befreit die filtrirten Auszüge durch Destillation von dem grössten Theil des Lösungsmittels und überlässt den Rückstand in flachen Gefässen der Krystallisation. Durch Absaugen und Pressen des sich abscheidenden Krystallbreies und Umkrystallisiren aus siedendem Petroleumäther ist das Rohlaserpitin leicht zu reinigen. Das Laserpitin bildet grosse, farblose, glänzende, monokline Krystalle, welche bei 118° C. schmelzen. Es ist unlöslich in Wasser, verdünnten Aetzalkalien und Säuren, leicht löslich in Aether, Chloroform, Benzol und Schwefelkohlenstoff. In Alkohol ist es etwas schwerer löslich als in letzteren Lösungsmitteln; Petroleumäther löst es nur beim Sieden. Die alkoholische Lösung besitzt bitteren Geschmack. Von concentrirter Schwefelsäure wird es mit kirschrother Farbe gelöst. Beim Kochen mit alkoholischer Kalilösung zerfällt das Laserpitin in amorphes Laserol: $C^{20}H^{30}O^5$, und in Angelicasäure: $C^5H^8O^2$ (R. Külz):

$$2\,C^{15}H^{22}O^4 + H^2O = C^{20}H^{30}O^5 + 2\,C^5H^8O^2.$$

Peucedanin: $C^{14}H^{11}O^3.OCH^3$, ist in der Wurzel von *Peucedanum officinale* enthalten (Schlatter, Bothe). Zur Darstellung erschöpft man die zerkleinerten Wurzeln bei gelinder Wärme mit Alkohol von 90 Proc., befreit die Auszüge durch Destillation von Alkohol und überlässt den syrupartigen Rückstand der Krystallisation. Die nach längerem Stehen abgeschiedenen Krystalle werden durch Absaugen von Mutterlauge befreit, gepresst, in Aether gelöst, die Lösung mit Petroleumäther versetzt und der freiwilligen Verdunstung überlassen, oder direct aus siedendem Petroleumäther umkrystallisirt.

Das Peucedanin bildet farblose, geruchlose, glänzende, rhombische Säulen oder concentrisch gruppirte Nadeln, welche bei 108° C. schmelzen. In Wasser ist es unlöslich, auch von kaltem Alkohol wird es nur wenig aufgenommen. In heissem Alkohol und in Aether ist es leicht löslich. Die alkoholische Lösung besitzt einen aromatischen, brennenden Geschmack. Versetzt man eine heisse, concentrirte, alkoholische Lösung des Peucedanins mit dem gleichen Volum rauchender Salzsäure, so erstarrt die Mischung unter Entwickelung von Chlormethyl: CH^3Cl, alsbald zu einem Krystallbrei von Oreoselon: $C^{14}H^{11}O^3.OH$ (Angelicasäure wird hierbei nicht gebildet). Letzteres bildet feine, glänzende, bei 177° C. schmelzende Nadeln, welche schwerer löslich sind, als die des Peucedanins. Wird das Oreoselon mit Kalihydrat geschmolzen, so wird es in Essigsäure und Resorcin: $C^6H^6O^2$, gespalten (Hlasiwetz, Weidel):

$$C^{14}H^{12}O^4 + 2H^2O = C^2H^4O^2 + 2C^6H^6O^2.$$

Peucedanin liefert unter den gleichen Bedingungen nur wenig Resorcin. Concentrirte Salpetersäure führt das Peucedanin, je nach der Art der Einwirkung, in einen Salpetrigsäureäther, das sogenante Nitrooreoselon: $C^{14}H^{11}(NO^2)O^4$, Styphninsäure (s. S. 1008) und Oxalsäure über. Brom verwandelt das in Chloroform gelöste Peucedanin, ebenso wie das Oreoselon, in Monobromoreoselon: $C^{14}H^{11}BrO^4$; letzteres bildet farblose, bei 141° C. schmelzende Blättchen. Wird Oreoselon mit Phenylhydrazin auf 100° C. erhitzt, so resultirt ein in gelben, bei 194° C. schmelzenden Blättchen krystallisirendes Phenylhydrazid: $C^{14}H^{12}O^3 : N^2H.C^6H^5$ (Jassoy, Haensel).

Das Oxypeucedanin: $C^{30}H^{26}O^9$, welches in älteren Wurzeln von *Peucedanum officinale* vorkommt, bildet farblose, stark lichtbrechende, bei 140 bis 141° C. schmelzende Krystalle.

Ostruthin: $C^{18}H^{19}O^5.OH$ (Imperatorin), findet sich (0,6 Proc.) in jungen, ein- bis zweijährigen Imperatoriawurzeln (von *Imperatoria Ostruthium*). Zur Gewinnung desselben erschöpft man die zerkleinerten Wurzeln bei 50 bis 60° C. mit Alkohol von 85 bis 90 Proc., destillirt von den Auszügen zwei Drittel ab und verdunstet den Rückstand bis zur dicken Extractconsistenz. Letzteres Extract wird alsdann mit einem Gemisch von 3 Thln. Aether und 1 Thl. Petroleumäther so oft extrahirt, als davon noch etwas aufgenommen wird, und die erhaltenen Lösungen werden hierauf mit so viel Petroleumäther versetzt, als hierdurch noch braune, schmierige Massen ausgeschieden werden. Die filtrirte Lösung liefert beim freiwilligen Verdunsten gelbe, mit etwas Harz gemengte Krystalle von Ostruthin. Nach dem Absaugen auf porösen Gypsplatten werden die Krystalle in Aether gelöst, die Lösung wird zur Entfernung des Harzes mit Petroleumäther bis zur bleibenden Trübung versetzt und nach der Klärung von Neuem der freiwilligen Verdunstung überlassen. Das Ostruthin scheidet sich aus Aether in derben, blassgelben, glänzenden, triklinen Krystallen ab, die bei 119° C. schmelzen. In Wasser ist es unlöslich, wenig löslich in Benzol und Petroleumäther, leicht löslich in Aether und Alkohol. Die alkoholische Lösung zeigt, namentlich auf Zusatz von etwas Wasser, prachtvoll blaue Fluorescenz. Von Wasser, dem einige Tropfen

Kalilauge zugesetzt sind, wird es zu einer blau fluorescirenden Flüssigkeit gelöst, aus der jedoch schon durch Kohlensäure unverändertes Ostruthin wieder abgeschieden wird. Mit Salzsäure und Bromwasserstoffsäure liefert es krystallisirbare Verbindungen. Beim Schmelzen mit Kalihydrat liefert es neben kohligen Massen geringe Mengen von Resorcin: $C^6H^6O^2$, Essigsäure und Buttersäure. Durch Einwirkung von heisser Salpetersäure wird Styphninsäure (s. S. 1008) gebildet. Beim Erhitzen mit Säureanhydriden wird in dem Ostruthin ein Wasserstoffatom durch Säureradicale ersetzt. Brom führt es in Chloroformlösung, bei Gegenwart von $NaHCO^3$, in Tribromostruthin: $C^{18}H^{19}Br^3O^3$, über, welches durch Umkrystallisation aus Aether in farblosen, glänzenden, bei 168° C. schmelzenden Krystallen resultirt (Gorup-Besanez, Jassoy).

Ostin: $C^{15}H^{14}O^3(OH)^2$, nennt E. Merck einen Bitterstoff, welcher neben Ostruthin in der Wurzel von *Imperatoria Ostruthium* vorkommt. Zu dessen Darstellung schüttelt man den ätherischen Auszug des mit Alkohol bereiteten Wurzelextractes (s. oben) mit verdünnter Natronlauge aus. Beim Ansäuern der letzteren scheidet sich das Ostin krystallinisch ab. Das Ostin krystallisirt aus verdünntem Alkohol in feinen, schwach gelben, bei 199 bis 200° C. schmelzenden Nadeln. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit gelber, beim Erwärmen in Roth übergehender Farbe.

Das Angelicin: $C^{18}H^{30}O$, welches neben ätherischem Oel, Harz, Rohrzucker, Angelicasäure etc. in sehr geringer Menge in der Angelicawurzel enthalten ist, ist nach Brimmer identisch mit dem Hydrocarotin (s. dort).

Nepodin: $C^{18}H^{16}O^4$, findet sich neben Chrysophansäure (s. S. 1135) in der Wurzel von *Rumex Nepalensis* und *R. palustris*. Zur Darstellung desselben wird das Aetherextract mit Kalkmilch gekocht, die filtrirte Lösung mit Salzsäure übersättigt und das ausgeschiedene Nepodin aus einem Gemisch aus Petroleumäther und Benzol umkrystallisirt. Goldgelbe, bei 158° C. schmelzende Nadeln oder Blättchen, die sich ziemlich leicht in Aether und in Alkohol lösen. In der alkoholischen Lösung ruft wenig Eisenchlorid eine grüne Färbung hervor (O. Hesse).

Die Wurzel von *Rumex obtusifolius* enthält Chrysophansäure (Rumicin) und Lapodin: $C^{18}H^{16}O^5$; gelbe, bei 206° C. schmelzende Nadeln (O. Hesse).

Gentisin: $C^{14}H^{10}O^5$ oder $C^{13}H^5O^2(OH)^2(O.CH^3)$ (Gentianin, Gentiansäure), kommt in der Enzianwurzel, der Wurzel von *Gentiana lutea*, in geringer Menge (0,1 Proc.) vor. Zur Darstellung dieser Verbindung entzieht man der gepulverten Enzianwurzel durch mehrtägiges Maceriren mit kaltem Wasser das Gentiopikrin, extrahirt alsdann den wieder getrockneten Rückstand mit starkem Alkohol, concentrirt den alkoholischen Auszug bis zur Syrupsdicke, verdünnt mit Wasser, wäscht den entstandenen Niederschlag mit Aether und krystallisirt ihn endlich aus kochendem Alkohol um. Das Gentisin bildet blassgelbe, glänzende, bei 267° C. schmelzende, geruch- und geschmacklose Nadeln von neutraler Reaction. Ueber 250° C. erhitzt, sublimiren sie theilweise ohne Zersetzung. Das Gentisin erfordert zur Lösung: 5000 Thle. kalten, 3850 Thle. kochenden Wassers, 455 Thle. kalten absoluten Alkohols, 62,5 Thle. siedenden absoluten Alkohols und 2000 Thle. Aether. Durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure geht das Gentisin, unter Abspaltung von CH^3J, in Gentiseïn: $C^{13}H^8O^5 + 2H^2O$, über. Letzteres krystallisirt aus verdünntem Alkohol in kleinen, gelben Nadeln, welche bei 315° C. schmelzen. Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid geht das Gentiseïn in Triacetylgentiseïn: $C^{13}H^5O^2(O.C^2H^3O)^3$, über; weisse, bei 226° C. schmelzende Nadeln. Beim

Schmelzen mit Kalihydrat zerfällt das Gentisin in Phloroglucin: $C^6H^6O^3$, Oxysalicylsäure: $C^7H^6O^4$ (Gentisinsäure, s. S. 1083), und Essigsäure:

$$2\,C^{14}H^{10}O^5 + 4\,H^2O + O^2 = 2\,C^6H^6O^3 + 2\,C^7H^6O^4 + C^2H^4O^2.$$

Durch Kochen äquivalenter Mengen von Phloroglucin und Gentisinsäure mit Essigsäureanhydrid wird Gentiseïn: $C^{13}H^8O^5$, gebildet, welches nach dem Abdestilliren des Essigsäureanhydrids und Erhitzen des Rückstandes auf einer kleinen Flamme in kleinen, gelben Nadeln sublimirt. Wird alsdann dieses Gentiseïn (1 Mol.) mit Kalihydrat (1 Mol.) und Jodmethyl (1 Mol.) in methylalkoholischer Lösung mehrere Stunden lang auf 100° C. erhitzt, so geht dasselbe in Gentisin: $C^{13}H^7O^4.OCH^3$, über (Kostanecki, Tambor).

Gentiopikrin: $C^{20}H^{30}O^{12}$, Enzianbitter, welches neben Gentisin in der Enzianwurzel enthalten ist, wird aus dem mit 70procentigem Weingeist bereiteten Extract der frischen Wurzeln gewonnen. Dasselbe wird in 3 Thln. Wasser gelöst, die Lösung mit gekörnter Thierkohle zweimal behandelt und dieser nach dem Waschen mit kaltem Wasser der aufgenommene Bitterstoff durch kochenden Alkohol von 80 Proc. entzogen. Von dem filtrirten Auszug wird alsdann der Alkohol abdestillirt, der Rückstand mit $^1/_2$ Vol. Wasser vermischt und die von ausgeschiedenem Harz abfiltrirte Flüssigkeit einige Stunden lang im Wasserbade mit geschlämmtem Bleioxyd digerirt. Hierauf verdünnt man die Masse mit Wasser, filtrirt heiss, entbleit das Filtrat durch Schwefelwasserstoff, verdunstet es zum Syrup und schüttelt diesen mit wenig Aether. Die nach 24 Stunden krystallinisch erstarrte Masse wird alsdann gepresst und aus heissem Wasser unter Zusatz von etwas Thierkohle umkrystallisirt. Nach Bourquelot und Hérissey kann das Gentiopikrin auch durch Eintragen der zerschnittenen frischen Enzianwurzel in siedenden Alkohol gewonnen und aus einem Gemisch von Alkohol und Chloroform durch Ueberschichten mit Aether krystallisirt werden. Das Gentiopikrin bildet farblose, neutral reagirende, stark bitter schmeckende Nadeln, welche $^1/_2$ bis 1 Mol. Krystallwasser enthalten. An der Luft verwittert es. Wasserfrei schmilzt es bei 120 bis 125° C. In Wasser und verdünntem Alkohol ist es leicht löslich, schwerer löst es sich in absolutem Alkohol, gar nicht in Aether. Linksdrehend. Concentrirte Schwefelsäure löst es in der Kälte ohne Färbung; bei gelindem Erwärmen tritt jedoch eine schön carminrothe Färbung auf. Beim Kochen mit verdünnten Säuren zerfällt es in gährungsfähigen Zucker und in amorphes, gelbbraunes, in kaltem Wasser schwer lösliches Gentiogenin: $C^{14}H^{16}O^5$ (Kromayer):

$$C^{20}H^{30}O^{12} = C^{14}H^{16}O^5 + C^6H^{12}O^6 + H^2O.$$

Gentiol: $C^{30}H^{45}(OH)^3$, kommt neben einem blauen Farbstoff, Traubenzucker, Fruchtzucker und anderen Verbindungen (s. unten) in den blauen Blumenblättern von *Gentiana verna* vor (Goldschmiedt, Jahoda). Zur Gewinnung des Gentiols extrahirt man diese Blumenblätter mit Alkohol von 80 Proc., dampft diese Auszüge zur Extractconsistenz ein und behandelt das Extract mit Wasser. Das Ungelöste wird hierauf in Alkohol gelöst, diese Lösung mit Thierkohle entfärbt und einer wiederholten fractionirten Krystallisation unterworfen. Das Gentiol scheidet sich hierbei als ein weisses, amorphes, bei 215 bis 219° C. schmelzendes Pulver aus, welches unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol und in Aether, leichter löslich in heissem Alkohol ist. Aus heissem Alkohol scheidet sich das Gentiol zunächst in gelatinösen Flocken aus.

Nach dem Gentiol scheiden sich weisse, bei 115 bis 117° C. schmelzende Blättchen einer Verbindung der Formel $C^{38}H^{64}O^3$ aus, sowie geringe Mengen eines gelblichen, gegen 240° C. schmelzenden, amorphen Pulvers.

Helenin: $C^{15}H^{20}O^2$ (Alantcampher, Isoalantolacton), findet sich neben ätherischem Oel, Inulin, Alantol: $C^{10}H^{16}O$, und Alantsäureanhydrid: $C^{15}H^{20}O^2$, in der Wurzel von *Inula Helenium*. Zur Darstellung des Helenins kocht man die frische Wurzel mit Alkohol von 80 Proc. aus, vermischt das heisse Filtrat mit dem drei- bis vierfachen Volum Wasser und überlässt die Mischung der Krystallisation. Die nach 24stündigem Stehen ausgeschiedenen Krystalle sind durch wiederholte Umkrystallisation aus heissem, absolutem Alkohol zu reinigen. Das Helenin bildet farblose, geruchlose, neutral reagirende, bei 119° C. schmelzende Nadeln von fadem Geschmack. Es ist fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in heissem Alkohol, Aether, fetten und ätherischen Oelen. Brom, Salpetersäure, Schwefelsäure, Kalihydrat etc. verwandeln es in wenig charakterisirte, harzartige Producte. Durch Erwärmen mit Natronlauge geht das Helenin in das Natriumsalz der Isoalantonsäure: $C^{15}H^{22}O^3$, über; letztere bildet weisse Nadeln, die beim Schmelzen wieder in Helenin (Isoalantolacton) verwandelt werden (Kallen, Sprinz).

Alantol: $C^{10}H^{16}O$, ist ein pfefferminzartig riechendes, gegen 200° C. siedendes Oel, welches beim Erhitzen mit P^2S^5 Cymol: $C^{10}H^{14}$, liefert.

Alantsäureanhydrid: $C^{15}H^{20}O^2$ (Alantlacton[1]). Bei der Destillation der Alantwurzel mit Wasserdämpfen resultirt eine weisse, krystallinische Masse, welche im Wesentlichen aus einem Gemenge von Alantol und Alantsäureanhydrid besteht. Presst man diese Masse zwischen Fliesspapier, so wird das Alantol aufgesogen, während das Alantsäureanhydrid zurückbleibt. Durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol scheidet sich letzteres in farblosen, bei 76° C. schmelzenden Nadeln von schwachem Geruch und Geschmack ab. Es sublimirt schon bei gelindem Erwärmen und siedet unter theilweiser Zersetzung bei 275° C. Bei einem Druck von 10 mm destillirt es ohne Zersetzung bei 192° C. In Wasser ist es wenig, in Alkohol und Aether dagegen sehr leicht löslich. Durch Erwärmen mit verdünnter Kalilauge und Zersetzen des gebildeten Kalisalzes mit Salzsäure geht das Alantsäureanhydrid in die in feinen, bei 94° C. schmelzenden Nadeln krystallisirende Alantsäure: $C^{15}H^{22}O^3$ (Alantolsäure), über. Dieselbe ist in kaltem Wasser wenig löslich, leichter löst sie sich in kochendem Wasser, leicht in Alkohol und in Aether. Sie ist eine einbasische und zweiatomige Säure. Wird die heisse wässerige Lösung der Alantsäure mit einigen Tropfen einer Mineralsäure versetzt, so scheidet sich sofort Alantsäureanhydrid aus.

In ätherischer, bezüglich alkoholischer Lösung verbindet sich das Alantsäureanhydrid mit 1, bezüglich 2 Mol. HCl und HBr zu krystallisirbaren Additionsproducten. Durch Reduction mit Natriumamalgam wird das Alantsäureanhydrid in Hydroalantlacton: $C^{15}H^{22}O^2$, übergeführt; weisse, bei 123° C. schmelzende Nadeln. Bei der Destillation mit P^2O^5 liefert das Alantsäurelacton flüssige Kohlenwasserstoffe der Formel $C^{12}H^{16}$ und $C^{13}H^{16}$, unter 10 mm Druck bei 132, bezüglich 152° C. siedend; bei der Destillation mit Zinkstaub entstehen Propylen: C^3H^6, Naphtalin: $C^{10}H^8$, und flüssige Kohlenwasserstoffe der Formel $C^{11}H^{16}$ und $C^{12}H^{18}$, unter 10 mm Druck bei 93, bezüglich 122° C. siedend (Bredt, Posth).

Columbin: $C^{21}H^{22}O^7$ nach Boedecker, $C^{21}H^{24}O^7$ nach Hilger, kommt zu 0,8 Proc. in der Columbowurzel, der Wurzel von *Cocculus palmatus*, vor. Um es darzustellen, zieht man die Wurzel mit heissem Alkohol aus, engt die Auszüge bis auf ein Drittel oder ein Viertel ein und überlässt die Flüssigkeit zur Krystallisation einige Tage der Ruhe, oder man nimmt den Verdunstungsrückstand jener Auszüge mit Wasser auf und schüttelt die

[1]) Das Helenin des Handels.

trübe, dickflüssige Lösung mit Aether aus. Zweckmässiger ist es, die Columbowurzel direct mit siedendem Aether wiederholt zu extrahiren. Das beim freiwilligen Verdunsten der ätherischen Auszüge sich ausscheidende Columbin wird durch Umkrystallisation aus siedendem, absolutem Aether gereinigt. Das Columbin krystallisirt in weissen, durchscheinenden, bei 182° C. schmelzenden, geruchlosen, bitter schmeckenden Säulen oder Nadeln von neutraler Reaction. Es löst sich kaum in Wasser, schwer in kaltem Alkohol und Aether, leicht in siedendem Alkohol und Aether. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit dunkelrother Farbe. Bei längerem Kochen mit Salzsäure von 15 Proc. wird das Columbin in eine gelblichbraune amorphe Masse verwandelt, während die Lösung grünblaue Fluorescenz annimmt.

Als Columbosäure: $C^{21}H^{22}O^6 + 1\frac{1}{2}H^2O$, wird von Boedicker eine wenig charakterisirte, amorphe, strohgelbe Verbindung von bitterem Geschmack und saurer Reaction bezeichnet, welche neben Columbin und Berberin in der Columbowurzel enthalten ist. Dieselbe trägt den Charakter einer einbasischen Säure.

Plumbagin wird der Wurzelrinde von *Plumbago europaea* durch Aether entzogen. Zur Darstellung versetzt man den ätherischen Auszug mit Wasser, destillirt den Aether ab und krystallisirt die beim Erkalten der heiss filtrirten Lösung sich abscheidenden Krystalle aus Alkohol oder Aether um. Es bildet kleine, gelbe, prismatische Krystalle von neutraler Reaction und süsslichem, hinterher brennend scharfem Geschmack. Es ist wenig löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether (Dulong). Nach Greshoff ist das Plumbagin identisch mit dem Ophioxylin, welches neben einem, durch Salpetersäure blutroth gefärbt werdenden Alkaloide in der Rinde von *Rauwolfia serpentina* enthalten ist.

Asaron: $C^{12}H^{16}O^3$ oder $C^6H^2\begin{cases}C^3H^5\\(O.CH^3)^3\end{cases}$ (Asarin, Asarumcampher), ist neben ätherischem Oel zu etwa 1 Proc. in der Wurzel von *Asarum europaeum* (nicht in *Asarum canadense*) enthalten (Graeger, Petersen u. A.). Auch in der Kalmuswurzel (Thoms) und in einigen Maticoblättersorten kommt Asaron vor (Schimmel u. Comp.). Zur Gewinnung desselben wird die frische Haselwurzel mit Wasser der Destillation unterworfen; das Asaron findet sich alsdann theils im Retortenhalse, theils in dem auf dem wässerigen Destillat schwimmenden Oel, aus welchem es sich nach einigen Tagen abscheidet. Durch Abpressen und Umkrystallisiren aus Alkohol, oder durch Fällen der alkoholischen Lösung mit Wasser kann das Rohasaron gereinigt werden. Das Asaron bildet durchsichtige, farblose, bei 61° C. schmelzende, monokline Krystalle, welche wenig in Wasser, leicht in Alkohol und Aether löslich sind. An der Luft erhitzt, verbreitet es stechende, zum Husten reizende Dämpfe; bei vorsichtigem Erhitzen sublimirt es zum Theil unzersetzt. Die alkoholische Lösung des Asarons färbt sich beim längeren Kochen zunächst gelb und dann blutroth. Schwefelsäure, Chromsäure, Chlor etc. verwandeln das Asaron in harzartige Producte, Salpetersäure in Oxalsäure. Beim Erwärmen mit starker Salzsäure tritt eine Violettfärbung auf.

Mit Brom verbindet sich das Asaron, gelöst in Chloroform, zu dem krystallinischen Bromid: $C^{12}H^{16}Br^2O^3$. Tropft man eine Lösung von 40 g $KMnO^4$ in 750 ccm Wasser in eine fast kochende Lösung von 10 g Asaron in 450 ccm Wasser, so wird Asaronsäurealdehyd: $C^{10}H^{12}O^4$ (seidenglänzende, bei 114° C. schmelzende, sublimirbare Nadeln), und Asaronsäure: $C^{10}H^{12}O^5$ (farblose, in kaltem Wasser schwer lösliche, bei 144° C. schmelzende, bei 300° C. siedende Nadeln), gebildet:

$C^6H^2\begin{cases}CH{=}CH{-}CH^3\\(O.CH^3)^2\end{cases}$ Asaron — $C^6H^2\begin{cases}CO\,H\\(O.CH^3)^3\end{cases}$ Asaronsäurealdehyd — $C^6H^2\begin{cases}CO.OH\\(O.CH^3)^3\end{cases}$ Asaronsäure.

Durch Erhitzen mit Aetzkalk geht die Asaronsäure in den Methyläther des Oxyhydrochinons: $C^6H^3(O.CH^3)^3$, über, eine bei 245 bis 247° C. siedende Flüssigkeit (Will). Wird letztere Verbindung, gelöst in Benzol, mit Blausäure und Aluminiumchlorid versetzt und durch diese Mischung bei 40 bis 50° C. vier Stunden lang Chlorwasserstoffgas geleitet, so wird Asaronsäurealdehyd zurückgebildet. Durch siebenstündiges Erhitzen von Asaronsäurealdehyd mit Propionsäurealdehyd und Natriumpropionat wird Asaron gebildet (Gattermann).

Kämpferid: $C^{16}H^{12}O^6 + H^2O$, findet sich neben Galangin: $C^{15}H^{10}O^5 + H^2O$, und Alpinin: $C^{17}H^{12}O^6 + H^2O$, in der Galangawurzel, der Wurzel von *Alpinia Galanga* (E. Jahns). Zur Darstellung dieser Verbindungen wird die Galangawurzel mit Alkohol von 90 Proc. erschöpft, der Alkohol von den Auszügen abdestillirt, der honigdicke Rückstand wiederholt mit Aether ausgeschüttelt, von diesen Auszügen der Aether abdestillirt und der Rückstand nach dem Vermischen mit wenig Wasser der Krystallisation überlassen. Der nach einigen Tagen entstandene Krystallbrei wird alsdann mit dem gleichen Volum Chloroform verdünnt, durch Absaugen von der Mutterlauge befreit, gepresst, die zurückbleibende Masse mit kaltem Alkohol von 50 Proc. angerührt, abermals abgesogen und gepresst. Das etwa 0,3 bis 0,5 Proc. der angewendeten Wurzelmenge betragende Rohproduct ist hierauf zunächst aus Alkohol von 90 Proc. und dann aus der 30- bis 40fachen Menge siedenden Alkohols von 75 Proc. umzukrystallisiren. Beim Erkalten letzterer Lösung scheidet sich fast nur Kämpferid aus, wogegen Alpinin und Galangin in Lösung bleiben. Letztere Verbindungen scheiden sich aus, wenn die zum Kochen erhitzte Mutterlauge mit einem Fünftel ihres Gewichts heissen Wassers versetzt wird. In den letzten Mutterlaugen befinden sich noch beträchtliche Mengen von Galangin. Alpinin kann von Galangin durch wiederholte Umkrystallisation aus heissem, absolutem Alkohol, in welchem das letztere schwer löslich ist, getrennt werden. Die vollständige Reinigung der Einzelbestandtheile geschieht durch Umkrystallisiren aus Alkohol von 90 Proc.

Das Kämpferid: $C^{15}H^9O^5.OCH^3 + H^2O$, krystallisirt in schwefelgelben, flachen, bei 221 bis 222° C. schmelzenden Nadeln, welche fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in siedendem Alkohol, Aether und Eisessig sind. Aus siedendem Methylalkohol krystallisirt das Kämpferid, dessen Schmelzpunkt Ciamician und Silber bei 227 bis 229° C. fanden, mit 1 Mol. $CH^3.OH$. Kalter Alkohol von 90 Proc. löst $^1/_{400}$ seines Gewichts. Aetzende Alkalien, Ammoniak und concentrirte Schwefelsäure lösen es mit gelber Farbe, letztere Lösung zeigt nach einiger Zeit blaue Fluorescenz. Eisenchlorid färbt die alkoholische Lösung des Kämpferids olivengrün; Silberlösung und alkalische Kupferlösung werden durch dasselbe in der Wärme reducirt. Mit Baryum, Calcium und Blei liefert es amorphe, schwer lösliche Verbindungen. Durch Oxydation mit Salpetersäure von 1,18 specif. Gewicht wird es in Anissäure (s. S. 1079) und Oxalsäure verwandelt.

Das Galangin: $C^{15}H^{10}O^5 + {}^1/_2 C^2H^5.OH$, scheidet sich aus absolutem Alkohol in hellgelben, verwitternden, bei 214 bis 215° C. schmelzenden Tafeln oder Säulen aus. Aus Alkohol von 60 bis 80 Proc. krystallisirt es mit 1 Mol. H^2O in luftbeständigen Nadeln. In Wasser ist es fast unlöslich, schwer löslich in Benzol und Chloroform, leicht löslich in Aether. An Alkohol von 90 Proc. erfordert es bei 15° C. 68 Thle., an absolutem Alkohol 34 Thle. zur Lösung. Gegen ätzende Alkalien, Schwefelsäure, Eisenchlorid, Silberlösung und alkalische Kupferlösung verhält es sich ähnlich wie das Kämpferid. Seine Lösung in Schwefelsäure zeigt jedoch keine Fluorescenz.

Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1,18 und schmelzendes Kalihydrat erzeugen Benzoësäure und Oxalsäure.

Alpinin: $C^{17}H^{12}O^6 + H^2O$, bildet hellgelbe, bei 172 bis 174° C. schmelzende Nadeln, die dem Kämpferid sehr ähnlich sind.

Aus dem ätherischen Oele der Wurzel von *Kaempferia Galanga* isolirten Schimmel u. Comp. den Aethyläther der Para-Methoxyzimmtsäure: $C^6H^4<^{O.CH^3}_{CH=CH-CO.OC^2H^5}$; grosse, bei 50° C. schmelzende, glänzende Krystalle.

Methysticin oder Kawahin: $C^{16}H^{18}O^5$, scheidet sich bei freiwilliger Verdunstung des alkoholischen Auszuges der Wurzel von *Piper methysticum*, neben einem anderen, stickstofffreien, in gelben Nadeln krystallisirenden Körper (vielleicht Methysticinhydrat: $C^{16}H^{20}O^6$), aus. Nach der Umkrystallisation aus heissem Alkohol, unter Anwendung von etwas Thierkohle, bildet es weisse, seidenglänzende, bei 138 bis 139° C. schmelzende Nadeln, welche sich kaum in Wasser, leicht in Alkohol und in Aether lösen. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit rothvioletter Farbe. Bei der Oxydation liefert es Benzoësäure, beim Schmelzen mit Kalihydrat Protocatechusäure.

Essigsäureanhydrid führt das Methysticin bei Gegenwart von Natriumacetat in Diacetyl-Methysticin: $C^{16}H^{16}(O.C^2H^3O)^2O^3$, über. Rhombische, bei 122 bis 123° C. schmelzende Octaëder. Durch Lösen in alkoholischer Kalilauge und Fällen dieser Lösung mit Salzsäure wird das Methysticin in Methysticinhydrat: $C^{16}H^{20}O^6$ oder $C^8H^{10}O^3$, verwandelt, welches in citronengelben, bei 158 bis 159° C. schmelzenden Nadeln krystallisirt. Letzteres trägt den Charakter einer schwachen Säure (Dawydoff).

Nach C. Pomeranz kommt dem bei 137° C. schmelzenden Methysticin die Formel $C^{15}H^{14}O^5$ oder $C^{14}H^{11}O^4.OCH^3$ zu. Durch Kochen mit Kalilauge wird es in Methysticinsäure: $C^{14}H^{12}O^5$, verwandelt, welche in gelblichen, seidenglänzenden, bei 180° C. unter Gasentwickelung (CO^2) schmelzenden, in Alkohol schwer löslichen Nadeln krystallisirt. $KMnO^4$ führt in alkalischer Lösung die Methysticinsäure in Piperonylsäure (s. S. 1084) über. Wird Methysticin eine Viertelstunde lang mit der 40fachen Menge Salzsäure von 4 Proc. gekocht, so resultirt Methysticol: $C^{13}H^{12}O^3$, welches aus Alkohol in flachen, bei 94° C. schmelzenden Prismen krystallisirt und mit Phenylhydrazin ein bei 143° C. schmelzendes Phenylhydrazid liefert.

Cascarillin: $C^{12}H^{18}O^4$, der Bitterstoff der Cascarillrinde, wird erhalten, indem man den heiss bereiteten wässerigen Auszug der Rinde mit Bleiacetat fällt, das Filtrat durch Schwefelwasserstoff entbleit, es alsdann mittelst Thierkohle entfärbt und zum Syrup eindampft. Die hieraus sich allmählich ausscheidenden krystallinischen Massen sind hierauf mit kaltem Alkohol zu waschen und endlich aus siedendem Alkohol umzukrystallisiren. Das Cascarillin bildet kleine, weisse, nadelförmige, bei 205° C. schmelzende Krystalle von sehr bitterem Geschmack. In Wasser, Chloroform und kaltem Alkohol (1 : 30) ist es schwer löslich, in Aether und siedendem Alkohol leicht löslich. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit blutrother Farbe auf (C. Mylius).

Das ätherische Oel der Cascarillrinde (siehe S. 1236) enthält nach G. Fendler 2 Proc. der flüssigen, mit Undecylensäure isomeren Cascarillsäure: $C^{11}H^{20}O^2$, bei 268 bis 270° C. siedend; 0,08 Proc. Stearinsäure, 0,02 Proc. Palmitinsäure, 0,3 Proc. Eugenol, 10 Proc. Terpen: $C^{10}H^{16}$, vom Siedep. 155 bis 157° C., 8,8 Proc. — Limonen, 13,2 Proc. Cymol, 10,5 Proc. Sesquiterpen: $C^{15}H^{24}$, vom Siedep. 255 bis 257° C. und 33 Proc. vom Siedep. 260 bis 265° C. und 11 Proc. eines bei 280 bis 290° C. siedenden Alkohols: $C^{15}H^{23}.OH$.

Quassiin: $C^{10}H^{12}O^3$ (nach Wiggers), $C^{31}H^{42}O^9$ (nach Christensen), $C^{30}H^{36}(CH^3)^2O^{10}$ (nach Oliveri), ist bis zu 0,10 Proc. in dem Quassiaholz, dem Holz von *Quassia amara*, enthalten. Um dasselbe darzustellen, dampft man den wässerigen Auszug des Holzes auf zwei Drittel vom Gewicht des angewendeten Materials ein, fällt dann die Flüssigkeit mit Tanninlösung aus, rührt den ausgewaschenen Niederschlag mit Bleicarbonat an und verdunstet die Mischung im Wasserbade. Der Rückstand wird hierauf wiederholt mit Alkohol ausgekocht, die alkoholische Lösung dann verdunstet und das ausgeschiedene Quassiin aus verdünntem Alkohol oder aus einem Gemisch von Alkohol und Aether umkrystallisirt.

Das Quassiin bildet perlmutterglänzende, geruchlose, neutral reagirende, monokline Prismen von äusserst bitterem Geschmack, die bei 210 bis 211° C. schmelzen. Es löst sich schwer in Wasser (bei 15° C. nach Oliveri 1:400; nach Christensen 1:1500), leicht in Alkohol, Chloroform und Essigsäure. In Aether und in Petroleumäther ist das Quassiin schwer löslich. Auch von kaustischen Alkalien und von concentrirten Säuren wird es gelöst, nicht dagegen von Alkalicarbonaten. Ob die wässerige Lösung Fehling'sche Kupferlösung reducirt, ist noch zweifelhaft. Beim 24stündigen Erhitzen mit Schwefelsäure von 10 Proc. geht das Quassiin in Quassid: $C^{32}H^{40}O^9$, über. Letzteres ist amorph; es schmilzt bei 191 bis 194° C. Wird Quassiin eine Stunde lang mit der achtfachen Menge eines Gemisches gleicher Theile Wasser und rauchender Salzsäure im Rohr erhitzt, so entsteht unter Abspaltung von Chlormethyl Quassiasäure: $C^{30}H^{38}O^{10} + H^2O$. Dieselbe bildet kleine, seidenglänzende, bei 244 bis 245° C. schmelzende Prismen, die sehr schwer in Wasser und in Alkohol löslich sind. Die Quassiasäure ist zweibasisch. Beim Erhitzen von Quassiin mit Jodwasserstoffsäure (specif. Gewicht 1,7) und amorphem Phosphor auf 250° C. entstehen β-Durol: $C^{10}H^{14}$, ein Kohlenwasserstoff $C^{10}H^{16}$ (Siedep. 220 bis 240° C.) und andere Körper. Brom erzeugt in Chloroformlösung amorphes Tribromquassid: $C^{32}H^{37}Br^3O^9$. Durch Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat geht das Quassiin in ein amorphes Anhydrid: $C^{32}H^{38}O^8$, über. Mit Phenylhydrazin und mit Hydroxylamin geht das Quassiin Verbindungen ein (Oliveri, Denaro).

Concentrirte Schwefelsäure löst das Quassiin ohne Färbung; auf Zusatz von wenig Zucker tritt röthliche Färbung ein. Kochende Salpetersäure bildet Oxalsäure, schmelzendes Kalihydrat Protocatechusäure und Essigsäure. Die allgemeinen Alkaloidreagentien liefern in der wässerigen Lösung des Quassiins Fällungen.

F. Massute isolirte aus dem jüngeren Holz von *Quassia amara* durch Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol vier Körper, die sich in ihrer Löslichkeit und in ihrem Schmelzpunkt: 210 bis 211° C., 215 bis 217° C., 221 bis 226° C. und 239 bis 242° C., von einander unterscheiden. Der bei 215 bis 217° C. schmelzende Bitterstoff entsprach in seiner Zusammensetzung der Formel $C^{35}H^{46}O^{10}$, der bei 221 bis 226° C. schmelzende der Formel $C^{37}H^{50}O^{10}$.

Aus dem Holz von *Picraena excelsa* (*Lignum Anassiae jamaicense*) gewann F. Massute zwei dem Quassiin nahestehende Bitterstoffe, ein Picrasmin vom Schmelzp. 204° C.: $C^{35}H^{46}O^{10}$, und ein Picrasmin vom Schmelzp. 209 bis 212° C.: $C^{36}H^{48}O^{10}$. Wird das Picrasmin vom Schmelzp. 204° C. mit Salzsäure auf 100° C. erhitzt (vergl. Quassiin), so entsteht unter Abspaltung von Chlormethyl die zweibasische Picrasminsäure: $C^{33}H^{42}O^{10} + 5\,H^2O$. Letztere krystallisirt in glänzenden, bei 230 bis 231° C. schmelzenden Prismen.

Quassol: $C^{40}H^{70}O$, findet sich nach E. Merck neben Quassiin in dem Quassiaholz. Dasselbe kann von dem Quassiin durch seine leichtere Löslichkeit in Aether und durch seine Unlöslichkeit in Natronlauge getrennt werden.

Dasselbe bildet weisse, geschmacklose, bei 149 bis 151° C. schmelzende Blättchen, welche unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, mässig leicht löslich in Aether und Chloroform sind. Die Chloroformlösung des Quassols ist linksdrehend. Wird diese Chloroformlösung mit concentrirter Schwefelsäure geschüttelt, so nimmt erstere eine burgunderrothe Farbe an.

Chrysin: $C^{15}H^{10}O^{4}$ oder $C^{15}H^{8}O^{2}(OH)^{2}$ [Chrysinsäure, Dioxyflavon[1]], findet sich neben Tectochrysin: $C^{15}H^{9}(CH^{3})O^{4}$, ätherischem Oel: $(C^{5}H^{8})^{n}$, Populin, Salicin etc. in den Knospen von *Populus nigra, P. pyramidalis* und *P. balsamifera* (Piccard). Zur Darstellung dieser Körper extrahirt man 100 Thle. frischer Pappelknospen mit Alkohol, fügt dem Auszug bei 70° eine alkoholische Lösung von 12 Thln. Bleizucker zu, filtrirt die Mischung nach 24 stündigem Stehen, befreit das Filtrat durch Schwefelwasserstoff von Blei und destillirt alsdann den Alkohol ab. Nach dem Erkalten giesst man die wässerige Flüssigkeit von der ausgeschiedenen harzartigen Masse ab, löst hierauf letztere in wenig heissem Alkohol und stellt die Lösung zur Krystallisation bei Seite. Das nach einigen Tagen ausgeschiedene Rohchrysin ist zur weiteren Reinigung zunächst mit wenig heissem, absolutem Alkohol zu waschen, dann mit Aether und Schwefelkohlenstoff von Fett und Harz, durch kochendes Wasser von Salicin und Populin und durch kochendes Benzol von Tectochrysin zu befreien. Nach dem Schmelzen bei 275° C., wobei verschiedene Verunreinigungen verkohlt werden, wird endlich der Rückstand wiederholt aus siedendem Alkohol umkrystallisirt. Das Chrysin krystallisirt in hellgelben, glänzenden, bei 275° C. schmelzenden, sublimirbaren Täfelchen, welche unlöslich in Wasser, wenig löslich in Chloroform, Aether und Schwefelkohlenstoff, kaum löslich in Benzol sind. Von Alkohol erfordert es in der Kälte 180 Thle., bei Siedehitze 50 Thle. zur Lösung. In alkalischem Wasser ist es leicht löslich; Säuren scheiden es aus diesen Lösungen wieder ab, ebenso wird es von Chlorcalcium und Chlorbaryum daraus in Gestalt von salzartigen Verbindungen gefällt. Eisenchlorid färbt die alkoholische Lösung violett. Chlor, Brom und Jod erzeugen in alkoholischer Lösung die krystallisirbaren Verbindungen $C^{15}H^{8}Cl^{2}O^{4}$, $C^{15}H^{8}Br^{2}O^{4}$ und $C^{15}H^{8}J^{2}O^{4}$. Concentrirte Salpetersäure bildet Dinitrochrysin: $C^{15}H^{8}(NO^{2})^{2}O^{4}$. Kochende concentrirte Kalilauge zerlegt es in Phloroglucin: $C^{6}H^{6}O^{3}$, Benzoësäure und Essigsäure. Ausser diesen Spaltungsproducten tritt auch Acetophenon: $CH^{3}{-}CO{-}C^{6}H^{5}$, hierbei in geringer Menge auf. Synthetisch wird das Chrysin erhalten durch Einwirkung von Benzoësäureäther auf Aceto-Trimethyl-Phloroglucin: $C^{6}H^{2}(O.CH^{3})^{3}{-}CO{-}CH^{3}$, bei Gegenwart von metallischem Natrium, und Kochen des hierbei gebildeten Condensationsproductes mit starker Jodwasserstoffsäure (Kostanecki).

---

[1]) Das Flavon: $C^{15}H^{10}O^{2}$ oder $C^{6}H^{4}\left\langle\begin{matrix} O{-\!-}C\,.\,C^{6}H^{5} \\ \qquad\| \\ CO{-}CH \end{matrix}\right.$, die Grundsubstanz des Chrysins, Quercetins, Fisetins, Apigenins und anderer gelb gefärbter Verbindungen, bildet farblose, bei 97° C. schmelzende Nadeln. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit gelber Farbe; die Lösung zeigt bläuliche Fluorescenz. Das Flavon lässt sich unzersetzt destilliren. Beim Schmelzen mit Kalihydrat zerfällt es in Salicylsäure und Acetophenon einerseits und in Benzoësäure und Ortho-Oxyacetophenon andererseits.

Zur Darstellung des Flavons wird Ortho-Oxyacetophenon (siehe S. 1037) durch Einwirkung von Benzaldehyd und Natronlauge in Oxybenzal-Acetophenon: $C^{6}H^{4}{<}\begin{matrix} OH \\ CO{-}CH{=}CH\,.\,C^{6}H^{5} \end{matrix}$, verwandelt, dieses in ein Acetylderivat übergeführt und dessen Dibromadditionsproduct schliesslich mit alkoholischer Kalilauge behandelt (Kostanecki).

Tectochrysin: $C^{15}H^{9}(CH^{3})O^{4}$ (Methylchrysin), krystallisirt aus seiner Lösung in Benzol (s. oben) in grossen, gelben, bei 130° C. schmelzenden Nadeln, welche leicht löslich in Chloroform und Benzol, weniger leicht löslich als Chrysin in Alkohol sind. Künstlich wird dasselbe erhalten durch Einwirkung von Jodmethyl auf Chrysin in einer Lösung von Kalihydrat in Methylalkohol.

Bitterstoffe der Ditarinde, der Rinde von *Echites scholaris s. Alstonia scholaris* (vergl. S. 1406). Zur Darstellung dieser Verbindungen extrahirt man die gepulverte Ditarinde mit Petroleumäther, destillirt letzteren nach Zusatz von Wasser von den Auszügen ab und kocht die zurückbleibende klebrige Masse wiederholt mit Alkohol aus. Der hierbei verbleibende elastische Rückstand enthält das Echikautschin, während das Echicerin, das Echitin, das Echiteïn und das Echiretin von dem Alkohol gelöst werden. Die weitere Trennung letzterer Verbindungen basirt auf ihrer verschiedenartigen Löslichkeit in Alkohol, bezüglich in Petroleumäther (O. Hesse, Jobst).

Echikautschin: $C^{25}H^{40}O^{2}$, ist eine bernsteingelbe, zähe, elastische Masse, welche unter 0° spröde und zerreiblich wird. Es löst sich nur in Spuren in heissem Alkohol, leicht jedoch in Chloroform, Aether, Petroleumäther und Benzol.

Echicerin: $C^{30}H^{48}O^{2}$, krystallisirt aus siedendem Alkohol in kleinen, sternförmig gruppirten, bei 157° C. schmelzenden Nadeln, welche unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol von 80 Proc. (1 : 1990 bei 15° C.) sind. Aether, Petroleumäther, Chloroform und Benzol lösen es sehr leicht. Seine Lösungen lenken den polarisirten Lichtstrahl nach rechts ab.

Echitin: $C^{32}H^{52}O^{2}$, bildet zarte, weisse, bei 170° C. schmelzende Blättchen. An Alkohol von 80 Proc. bedarf es bei 15° C. 1430 Thle. zur Lösung. In Aether und Petroleumäther ist es schwerer löslich als das Echicerin. Seine Lösungen sind rechtsdrehend.

Echiteïn: $C^{42}H^{70}O^{2}$, scheidet sich aus starkem, heissem Alkohol in leichten, weissen, bei 190° C. schmelzenden Nadeln ab. Bei 15° C. löst es sich in 960 Thln. Alkohol von 80 Proc. Aether und Chloroform lösen es leicht auf, schwieriger Petroleumäther. Seine Lösungen drehen den polarisirten Lichtstrahl nach rechts.

Echiretin: $C^{35}H^{56}O^{2}$, ist eine amorphe, gelbliche, zerreibliche, bei 52° C. schmelzende Masse, welche leicht in Aether, Petroleumäther, Chloroform und heissem Alkohol löslich ist.

Betulin: $C^{36}H^{60}O^{3}$ [Betulacampher][1]), findet sich besonders in der äusseren hellen Korkschicht der Birkenrinde (10 bis 12 Proc.). Zu seiner Darstellung erschöpft man die zuvor mit Wasser extrahirte und wieder getrocknete Rinde mit kochendem Alkohol, versetzt die siedend heiss colirten Auszüge mit alkoholischer Bleizuckerlösung, erhitzt von Neuem zum Kochen und filtrirt den Niederschlag heiss ab. Entbleit man alsdann das heisse Filtrat mittelst Ammoniumcarbonat, so erstarrt die abermals filtrirte Flüssigkeit bei genügender Concentration zu einem Krystallbrei von Betulin. Durch Abpressen und Umkrystallisiren aus kochendem Alkohol ist letzteres leicht zu reinigen. Das Betulin bildet farblose, verfilzte, geruch- und geschmacklose,

[1]) Als Betulin wird auch ein rothbraunes Pulver bezeichnet, dessen Lösung in Glycerin und Alkohol cosmetischen Zwecken dienen soll. Dasselbe soll durch Auskochen von Birkenrinde mit Kalilauge und Versetzen des filtrirten Auszuges mit Salzsäure erhalten werden.

bei 251° C. schmelzende Nadeln, welche bei stärkerem Erhitzen nach Juchten riechende Dämpfe ausstossen. Durch Erhitzen auf 120 bis 130° C. geht das Betulin in ein Anhydrid: $C^{36}H^{58}O^2$, über. In Wasser ist es unlöslich; zur Lösung erfordert es 148,5 Thle. kalten und 23,4 Thle. siedenden Alkohols von 98 Proc., 250,5 Thle. kalten und 32,5 Thle. siedenden Aethers, 113 Thle. kalten und 20 Thle. siedenden Chloroforms. Auch in siedendem Benzol und Eisessig ist es löslich, nur wenig jedoch in Petroleumäther und Schwefelkohlenstoff. Durch Einwirkung von Salpetersäure von 1,51 specif. Gewicht geht das Betulin in die amorphe, vierbasische Betulinamarsäure: $C^{36}H^{52}O^{16}$, durch Einwirkung von Chromsäure in die amorphe, dreibasische Betulinsäure: $C^{36}H^{54}O^6$, über (Hausmann).

Die Betuloresinsäure: $C^{36}H^{66}O^5$, welche als weisses Mehl die jungen Schösslinge der Birken und die obere Seite der jungen Birkenblätter bedeckt, und die harntreibende Wirkung dieser Materialien bedingen soll, ist wenig bekannt (Kossmann).

Podocarpinsäure: $C^{17}H^{22}O^3$, bildet den Hauptbestandtheil des Harzes, welches sich in alten Stämmen von *Podocarpus cupressina* als krystallinische Masse ausscheidet. Durch Lösen des Harzes in starkem Alkohol und Vermischen der Lösung mit Wasser scheidet sich die Podocarpinsäure in feinen, weissen Nadeln aus. Die Säure ist unlöslich in Wasser, fast unlöslich in Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff, leicht löslich in Aether, Alkohol und Essigsäure. Salpetersäure führt sie in eine krystallisirbare Mono- und Dinitroverbindung: $C^{17}H^{21}(NO^2)O^3$ und $C^{17}H^{20}(NO^2)^2O^3$, concentrirte Schwefelsäure in eine Monosulfosäure: $C^{17}H^{21}(SO^3H)O^3$, über. Bei der trockenen Destillation des Calciumsalzes der Podocarpinsäure werden gebildet: Parakresol: C^7H^8O (s. S. 994), Carpen: C^9H^{14} (Siedep. 155 bis 157° C.), Hydrocarpol: $C^{16}H^{20}O$ (Siedep. 220 bis 230° C.), und Methanthrol: $C^{15}H^{12}O$, ein phenolartiger, vielleicht vom Methylanthracen: $C^{15}H^{12}$, sich ableitender Körper (Oudemans).

Pyrethrosin: $C^{34}H^{44}O^{10}$(?), scheidet sich aus dem Aetherextract der Blüthen von *Chrysanthemum cinerariaefolium* (Insectenpulver), nachdem dasselbe zum dünnen Syrup eingedampft ist, allmählich in Krystallen ab. Durch Umkrystallisiren aus Aether oder Alkohol resultirt dasselbe in farblosen, bitter schmeckenden, langgestreckten rhombischen Octaëdern, die bei 188 bis 189° C. schmelzen. Das Pyrethrosin ist in Wasser unlöslich, schwer löslich in Aether und Petroleumäther, leicht löslich in Chloroform und in heissem Alkohol. Beim Erwärmen mit Salzsäure von 25 Proc. färbt sich das Pyrethrosin roth bis rothviolett, ebenso nimmt die Flüssigkeit eine violette Farbe an. Auf Zusatz von Wasser scheidet sich aus dieser Lösung ein gelber, flockiger, Fehling'sche Kupferlösung reducirender Körper ab. Das Pyrethrosin scheint nicht giftig zu sein (Thoms).

Die insectentödtende Wirkung des Insectenpulvers scheint dem ätherischen Oel desselben zuzukommen. Ueber die flüchtige, krystallisirbare Chrysanthemumsäure und die nicht flüchtige, giftige Pyrethrotoxinsäure ist bisher nichts Näheres bekannt.

Anemonin: $C^{10}H^8O^4$, Anemonencampher, Pulsatillencampher, ist von Loewig, Weidmann, Fehling, Hanriot, Beckurts und H. Meyer untersucht. Das Anemonin scheint nicht fertig gebildet vorzukommen, sondern neben Isoanemonsäure: $C^{10}H^{10}O^5$, und anderen Körpern erst aus einem flüchtigen, scharfen, in seiner Zusammensetzung nicht näher bekannten Körper, dem eigentlichen Anemonencampher, zu entstehen, welcher bei der Destillation verschiedener frischer Ranunculusarten mit Wasserdämpfen

resultirt. In Folge dieses Zersetzungsprocesses verlieren die Anemonen und Ranunkeln auch beim Trocknen ihre Schärfe. Wird das frische Kraut von *Anemone Pulsatilla*, *A. pratensis*, *A. nemorosa*, *Ranunculus flammula*, *R. bulbosus*, *R. sceleratus*, *R. acer*, *R. reptans*, *Clematis angustifolia* und *Cl. integrifolia* mit Wasser destillirt, das Destillat mit Aether geschüttelt und der Aether verdunstet, so verbleibt ein goldgelbes, neutral reagirendes Oel — Anemonöl —, von scharfem, die Augen heftig reizendem Geruch und brennendem Geschmack. Auf die Haut gebracht, erzeugt es Blasen. Durch Lösen mit Chloroform kann nach Beckurts das Anemonenöl in einen festen, sehr harte, rhombische, über 300° C. sich zersetzende Krystalle bildenden Körper, den eigentlichen Anemonencampher, übergeführt werden. Letzterer besitzt die gleiche physiologische Wirkung wie das Anemonenöl. Bei längerer Aufbewahrung erstarrt das Anemonöl, indem sich gleichzeitig Isoanemonsäure und Anemonin, erstere als weisses Pulver, letzteres in Krystallen, abscheiden. Die gleiche Erscheinung tritt ein, wenn man das durch Cohobiren (s. S. 1159) concentrirte wässerige Destillat jener Pflanzen oder den eigentlichen Anemonencampher wochenlang sich selbst überlässt. Beide Verbindungen können leicht durch Alkohol, in welchem nur das Anemonin, nicht dagegen die Isoanemonsäure löslich ist, getrennt werden (Beckurts).

Das Anemonin: $C^{10}H^8O^4$, bildet farblose, geruchlose, glänzende, rhombische Krystalle von neutraler Reaction. Anfangs ist es geschmacklos, allmählich ruft es jedoch ein brennendes Gefühl hervor und übt ferner eine toxische Wirkung aus. In kaltem und heissem Wasser, sowie in Aether ist es wenig löslich; auch von kaltem Alkohol wird es nur wenig gelöst, reichliche Mengen aber von siedendem Alkohol und von Chloroform. Das Anemonin verflüchtigt sich beim Sieden mit Wasser; wird es für sich erhitzt, so schmilzt es bei 152° C. und entwickelt stechend riechende Dämpfe. Brom führt das Anemonin in Chloroformlösung in Tetrabromanemonin: $C^{10}H^8Br^4O^4$, über, welches aus Benzol in Octaëdern krystallisirt. Durch Zink und Salzsäure wird letztere Verbindung in Hydroanemonin verwandelt. Grosse, bei 78° C. schmelzende Tafeln (aus Ligroïn). Concentrirte Schwefelsäure löst das Anemonin ohne Färbung und anfänglich auch ohne Zersetzung auf. Salpetersäure erzeugt Oxalsäure. Beim Erwärmen mit concentrirter Salzsäure oder beim Kochen mit wässerigen, ätzenden Alkalien oder alkalischen Erden wird es unter Wasseraufnahme in amorphe, in Wasser leicht lösliche Anemoninsäure: $C^{10}H^{12}O^6$, übergeführt. Durch dreistündiges Erhitzen des Anemonins mit Essigsäureanhydrid auf 100° wird Isoanemonin: $C^{10}H^8O^4$, ein gelblichweisses, in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln unlösliches Pulver, gebildet. Phenylhydrazin und Hydroxylamin treten mit Anemonin in Reaction. Silbernitrat-, Platinchlorid-, Goldchloridlösung, sowie Fehling'sche Kupferlösung werden durch Anemonin in der Wärme reducirt. Beim Kochen mit Bleioxyd und Wasser liefert das Anemonin anemonsaures Blei: $C^{10}H^8PbO^5$, welches in weissen Nadeln krystallisirt. Das Anemonin scheint das Anhydrid (Lacton) einer zweibasischen Ketonsäure zu sein. Bei der Oxydation mit $KMnO^4$ in alkalischer Lösung entstehen Bernsteinsäure und Oxalsäure. Wird Anemonin in alkoholischer Lösung mit Zink und Salzsäure reducirt, so resultirt eine Aethylverbindung, die bei der Verseifung mit Salzsäure Anemonolsäure: $C^8H^{12}O^4(CO.OH)^2$, liefert. Letztere krystallisirt in farblosen, bei 152° C. schmelzenden Blättchen (H. Meyer).

Die Isoanemonsäure: $C^{10}H^{10}O^5$, ist ein weisses, geruch- und geschmackloses, nicht giftiges Pulver von saurer Reaction, welches unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether ist. In Ammoniak, wässerigen, ätzenden Alkalien, Baryt- und Kalkwasser löst sie sich mit gelber Farbe unter Bildung salzartiger Verbindungen.

Anemonsäure: $C^{10}H^{10}O^5$, findet sich neben Anemoninsäure: $C^{10}H^{12}O^6$, in den syrupartigen Mutterlaugen von der Reinigung des Rohanemonins. Sie entsteht beim Kochen des Anemonins mit Bleioxyd und Wasser (s. oben). Die Anemonsäure krystallisirt aus heissem Wasser in farblosen, bei 210° C. schmelzenden Nadeln.

Elaterin: nach Zwenger $C^{20}H^{28}O^5$ (Elaterinsäureanhydrid), ist der wirksame Bestandtheil des Elateriums, des eingetrockneten Saftes der Früchte von *Ecballium Elaterium*. Es wird dargestellt durch freiwilliges Verdunsten der alkoholischen, durch Schütteln mit Petroleumäther von Harz befreiten Lösung des Elateriums, oder durch Umkrystallisiren des in Wasser unlöslichen Theils des Elateriums aus siedendem Alkohol. Das Elaterin krystallisirt in farblosen, geruchlosen, glänzenden Tafeln oder Prismen, welche bei 200° C. schmelzen. Es besitzt einen scharfen, sehr bitteren Geschmack und übt drastische, stark purgirende Wirkungen auf den Organismus aus. In Wasser ist es unlöslich, leicht löslich in kaltem und in heissem Alkohol (1 : 15, bezüglich 1 : 2), schwer löslich in Aether (1 : 290). Concentrirte Schwefelsäure löst es mit dunkelrother Farbe. Froehde'sches Reagens wird durch Elaterin zunächst grün, dann braun, Vanadinschwefelsäure dagegen blau gefärbt (Johannson).

Das in dem Elaterium neben Elaterin und Harz enthaltene glycosidartige Elateropikrin ist kaum bekannt. Das Gleiche gilt von den übrigen Bestandtheilen, welche nach Walz in *Ecballium Elaterium* enthalten sein sollen, dem Prophetin, dem Ecballin oder der Elaterinsäure, dem Elaterid und dem Hydroelaterin.

Antiarisbestandtheile. Der Milchsaft des javanischen Giftbaumes, *Antiaris toxicaria*, als *Ipooh* oder *Upas Antiar* bezeichnet, welcher zur Darstellung von Pfeilgift verwendet wird, enthält Antiarol, krystallisirtes Antiarharz, Antiarin und andere Stoffe (Mulder, de Vry, Ludwig, Kiliani u. A.).

Kiliani schüttelte zur Isolirung dieser Stoffe den Milchsaft sechs Mal mit $^1/_3$ Vol. Aether (A), versetzte dann den wässerigen Rückstand mit einem gleichen Volum Alkohol von 95 Proc., befreite das Filtrat von dem hierdurch ausgeschiedenen Salpeter, durch Destillation von Alkohol und fällte den Destillationsrückstand von Neuem mit Alkohol. Hierdurch wird abermals Salpeter abgeschieden. Das Filtrat davon ist hierauf von Alkohol zu befreien, der Rückstand mit absolutem Alkohol zu versetzen und nach Filtration und Zusatz von Wasser der Krystallisation zu überlassen. Das ausgeschiedene Antiarin ist aus siedendem Wasser, unter Zusatz von Thierkohle, schliesslich zu reinigen.

Beim Abdestilliren der Aetherauszüge (A) scheidet sich Antiarharz aus, die darüberstehende Flüssigkeit liefert beim Verdunsten das Antiarol.

Antiarol: $C^9H^{12}O^4$ oder $C^6H^2(OH)(O.CH^3)^3$, Trimethyl-Tetraoxybenzol (s. S. 1020), krystallisirt aus kochendem Wasser in farblosen Nadeln oder Blättchen, die bei 140° C. schmelzen. Das Antiarol ist leicht löslich in Alkohol, schwer löslich in Wasser und in Aether. Durch Oxydation mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure geht es in das sublimirbare, bei 249° C. schmelzende Dimethyl-Dioxychinon: $C^6H^2O^2(O.CH^3)^2$, über (Kiliani).

Das Antiarharz: $C^{24}H^{36}O$, krystallisirt beim Vermischen seiner Lösung in Petroleumäther mit absolutem Alkohol in seidenglänzenden, bei 173,5° C. schmelzenden Nadeln.

Antiarin: nach Kiliani $C^{27}H^{42}O^{10} + 4H^2O$, bildet den giftigen Be-

standtheil des Milchsaftes von *Antiaris toxicaria*. Zur Gewinnung desselben extrahirt man nach de Vry und Ludwig den nach dem Verdunsten des Milchsaftes verbleibenden Rückstand zunächst zur Entfernung von Wachs, Harz etc. mit Benzol und dann mit absolutem Alkohol. Der Verdunstungsrückstand des alkoholischen Auszuges wird alsdann in heissem Wasser gelöst, die Lösung mit Bleiessig ausgefällt und das durch Schwefelwasserstoff entbleite Filtrat zur Krystallisation verdunstet (Ausbeute 4 Proc. des eingetrockneten Saftes). Das Antiarin bildet farblose, geruchlose, glänzende, neutral reagirende, bei 225° C. schmelzende, rautenförmige Blättchen von grosser Giftigkeit. Es löst sich bei 22,5° C. in 254 Thln. Wasser, 70 Thln. Alkohol und 2792 Thln. Aether. An kochendem Wasser erfordert es 27,4 Thle. zur Lösung. Eisenhaltige Schwefelsäure löst das Antiarin mit goldgelber, bald in Gelbroth übergehender Farbe. Beim Kochen mit der zehnfachen Menge einer Mischung aus 8 Thln. Alkohol von 50 Proc. und 2 Thln. Salzsäure von 1,19 specif. Gewicht wird es in Antiarigenin: $C^{21}H^{30}O^5$, und Antiarose: $C^6H^{12}O^5$, gespalten:

$$C^{27}H^{42}O^{10} = C^{21}H^{30}O^5 + C^6H^{12}O^5.$$

Das Antiarigenin krystallisirt aus verdünntem Methylalkohol in glänzenden, gegen 180° C. schmelzenden Nadeln. Die Antiarose ist syrupartig. Durch Brom wird sie zu dem in Prismen krystallisirenden Lacton der Antiaronsäure: $C^6H^{10}O^5$, oxydirt (Kiliani).

In dem Benzolauszug des eingetrockneten Milchsaftes von *Antiaris toxicaria* soll ein zweiter, durch Gerbsäure fällbarer, krystallisirbarer, bis jetzt nicht näher studirter Körper, das Antiaretin (Opaïn), sowie ein amorpher, durch Gerbsäure nicht abscheidbarer Körper, das Toxicarin, enthalten sein.

Ein dem Antiarin nahestehender Stoff scheint in der Rinde von *Streblus asper* enthalten zu sein.

Asclepion: $C^{20}H^{34}O^3$, findet sich in dem Milchsaft der *Asclepias syriaca*; nach dem Coaguliren des Eiweisses durch Erwärmen kann es demselben durch Extrahiren mit Aether entzogen werden. Es bildet weisse, geruch- und geschmacklose, blumenkohlartige, bei 104° C. schmelzende Massen, welche unlöslich in Wasser und Alkohol, leicht löslich in Aether sind (List). Das Asclepin (Asclepiadin, Cynanchin), der brechenerregend und purgirend wirkende Bitterstoff der Wurzel von *Cynanchum Vincetoxicum*, ist nur in Gestalt einer gelblichen, amorphen, bitter schmeckenden, hygroskopischen Masse bekannt, welche leicht in Wasser und in Alkohol löslich ist (Feneulle, Harnack).

Das Cynanchol: $C^{15}H^{24}O$, welches dem Michsaft von *Cynanchum acutum* durch heissen Alkohol entzogen wird, bildet kleine, weisse, stark abfärbende, sternförmig gruppirte, bei 135 bis 145° C. schmelzende Nadeln, welche unlöslich in Wasser, fast unlöslich in kaltem Alkohol, leicht löslich in siedendem Alkohol sind (Butlerow). Nach Hesse ist das Cynanchol nur ein Gemisch von Echitin und Echicerin (s. S. 1660 u. f.). In Beziehung zu dem Cynanchol scheint das in den Früchten von *Morrenia Brachystephana* vorkommende, bei 168° C. schmelzende Morrenol: $C^{15}H^{24}O$, zu stehen (Arata, Gelzer).

Bestandtheile der Wurzel von *Aristolochia argentina* sind nach O. Hesse: Aristolochin, Aristinsäure, Aristidinsäure, Aristolsäure, Aristolin und Palmitinsäure-Phytosterin: $C^{26}H^{43}(C^{16}H^{31}O)O$. Zur Darstellung dieser Verbindungen erschöpft man die zerkleinerte Wurzel zunächst mit Aether (A) und hierauf mit Alkohol. Letzterer Auszug dient, nach dem

Abdestilliren des Alkohols, zur Darstellung des Aristolochins, ersterer (A) zur Gewinnung der übrigen Bestandtheile. Zur Gewinnung des Aristolochins versetzt man das mit Alkohol bereitete Extract mit Soda im Ueberschuss und schüttelt die Mischung mit Aether aus. Letzterer giebt alsdann an Weinsäurelösung das Aristolochin, ein bisher nicht näher untersuchtes Alkaloid, ab. Concentrirte Schwefelsäure löst das Aristolochin mit dunkelgrüner, bei Gegenwart einer Spur Eisenchlorid mit blaugrüner Farbe.

Zur Isolirung der übrigen Aristolochiabestandtheile leitet man in den ätherischen Auszug (A) ammoniakhaltige Luft ein, bis keine Vermehrung des hierdurch erzeugten rothbraunen Niederschlages (N) mehr stattfindet. Das Filtrat hiervon schüttelt man hierauf mit einer Säure aus, um das Ammoniak zu entfernen, lässt es alsdann verdunsten und sammelt die beim starken Abkühlen des Verdunstungsrückstandes ausgeschiedenen krystallinischen Massen von Palmitinsäure-Phytosterin. Letzteres bildet kleine, bei 82° C. schmelzende, weisse Schuppen. Die Mutterlauge hiervon enthält das in Petroleumäther schwer lösliche, in kleinen, weissen, bei 265° C. schmelzenden Nadeln krystallisirende Aristolin: $C^{15}H^{28}O^3$.

Wird der Niederschlag (N) in heissem Eisessig gelöst, so scheidet sich beim Erkalten die Aristinsäure aus, während die nur in geringer Menge vorhandenen Säuren, die Aristidinsäure und die Aristolsäure, in der Mutterlauge verbleiben. Die Aristinsäure: $C^{18}H^{13}NO^7$, bildet kleine, grünlichgelbe, bei 275° C. schmelzende Blättchen, die in heissem Alkohol, Aether und Chloroform schwer löslich sind. Concentrirte Schwefelsäure löst sie allmählich mit grüner Farbe. Die Aristidinsäure: $C^{17}H^{10}(CH^3)NO^7$, welche etwas leichter löslich ist als die Aristinsäure, bildet grünlichgelbe, gegen 260° C. schmelzende Nadeln. Die Aristolsäure: $C^{15}H^{13}NO^7$, ist in heissem Alkohol leicht löslich; sie krystallisirt in orangerothen, zwischen 260 und 270° C. schmelzenden Nadeln. Concentrirte Schwefelsäure löst Aristidinsäure und Aristolsäure bei gelindem Erwärmen ebenfalls mit dunkelgrüner Farbe.

In naher Beziehung zu obigen Verbindungen scheint das von J. Pohl aus den Samen von *Aristolochia Clematitis* und aus den Wurzeln von *A. rotunda* und *A. longa* isolirte Aristolochin: $C^{32}H^{22}N^2O^{13}$ oder $C^{17}H^{11}NO^7$ (Aristolochiasäure), zu stehen. Letzteres krystallisirt aus Aether in kleinen, gelben Nadeln, die sich in concentrirter Schwefelsäure ebenfalls mit grüner Farbe lösen.

Die von Walz, Chevallier, Frickhinger und Anderen aus der Wurzel von *Aristolochia Clematitis* und *A. Serpentaria* isolirten Verbindungen, Aristochinsäure: $C^{11}H^{16}O^3$, Clematitin: $C^9H^{10}O^6$, Serpentarin, Aristolochiagelb etc., sind bisher wenig charakterisirt.

Die Plumierasäure: $C^{10}H^{10}O^5$, welche als Calciumsalz in dem Milchsaft von *Plumiera acutifolia* enthalten ist, bildet kleine, weisse, bei 139° C. schmelzende Krystalle, welche wenig in kaltem Wasser, leicht in kochendem Wasser, Alkohol und Aether löslich sind. Beim stärkeren Erhitzen entwickelt sie Dämpfe eines schwer flüchtigen, zimmtölartig riechenden Oels. Sie ist eine einbasische und vieratomige Säure, welche vielleicht zu der Zimmtsäure in Beziehung steht. Durch Chromsäure wird sie zu Ameisensäure und einer krystallisirbaren und sublimirbaren Säure: $C^9H^8O^4$, oxydirt (Oudemans).

Die Rinde von *Plumiera acutifolia* soll nach Boorsma einen krystallisirbaren, in Wasser löslichen Bitterstoff, Plumierid: $C^{30}H^{40}O^{18} + H^2O$, enthalten; E. Merck ertheilt dem bei 157 bis 158° C. schmelzenden Plumierid die Formel $C^{57}H^{72}O^{33} + H^2O$, beide Körper sind jedoch nach Franchimont identisch, und zwar Glycoside. *Plumiera lancifolia* soll nach Peckolt ein krystallinisches Alkaloid, Agoniadin; *Plumiera drastica* ein energisches Purgans enthalten.

Chebulinsäure: $C^{28}H^{24}O^{19} + H^2O$, ist eine der Gallussäure und der Gallusgerbsäure nahestehende, nach Adolphi und Fridolin in den Myrobalanen, den Steinfrüchten von *Terminalia chebula*, neben Ellagsäure und Ellagengerbsäure (s. S. 1095) vorkommende einbasische Säure (3,5 Proc.). Zur Darstellung derselben werden die gepulverten Myrobalanen mit der dreifachen Menge Alkohol erschöpft, der Alkohol von den filtrirten Auszügen abdestillirt und der Rückstand in dünner Schicht durch Trocknen von Alkohol vollständig befreit. Hierauf ist derselbe in der sechs- bis achtfachen Menge heissen Wassers zu lösen, die Lösung mit etwas Kochsalz zu versetzen und nach dem Filtriren mit Essigäther wiederholt auszuschütteln. Der Essigäther ist alsdann abzudestilliren, der Destillationsrückstand in Wasser zu lösen und diese Lösung, nachdem sie durch Ausschütteln mit Aether von Gallussäure befreit ist, der Krystallisation zu überlassen. Die Chebulinsäure bildet farblose, süss schmeckende, rhombische Krystalle, die sich bei 18° C. in 1480 Thln. Wasser, 110 Thln. Aether, 26 Thln. Essigäther und in 5 Thln. Alkohol von 50 Proc. lösen. Diese Lösungen sind rechtsdrehend. Eisenchlorid ruft in der wässerigen Lösung eine schwarzbraune, Ammoniumvanadat eine olivengrüne, Barytwasser eine malachitgrüne Färbung hervor. Leim- und Alkaloidlösungen werden durch Chebulinsäure gefällt. Bei 200 bis 205° C. sintert sie, unter Zersetzung, zusammen. Durch Erhitzen mit Wasser im zugeschmolzenen Rohr wird die Chebulinsäure in Gallussäure und eine Gerbsäure der Formel $C^{14}H^{10}O^{10}$ übergeführt. Auch beim Kochen mit verdünnten Säuren entsteht Gallussäure. Phenylhydrazin liefert ein amorphes Phenylhydrazid.

Arnicin: $C^{20}H^{30}O^4$ (Walz), kommt neben Glycerinäthern der Laurinsäure und Palmitinsäure, sowie einem bei 60° C. schmelzenden Kohlenwasserstoff, C^nH^{2n+2}, in den Blüthen, weniger in der Wurzel der *Arnica montana* vor. Zur Darstellung desselben entfärbt man den weingeistigen Auszug der Arnicablüthen mit Thierkohle, verdunstet die Flüssigkeit und nimmt den Rückstand mit Aether auf. Das nach dem Verdunsten des Aethers zurückbleibende Gemisch von Arnicin und Fett wird alsdann durch wiederholtes Behandeln mit verdünntem Alkohol getrennt. Das Arnicin bildet eine gelbe, amorphe, scharf schmeckende Masse, die sich wenig in Wasser, leicht in Alkohol und Aether löst. Auch in wässerigen Aetzalkalien und in Ammoniak ist dasselbe löslich.

Nach B. Börner kommt dem Arnicin, welches zu 4 Proc. in den Arnicablüthen enthalten sein soll, die Formel $C^{12}H^{22}O^2$ zu; dasselbe soll sich aus Aceton als mikrokrystallinische, gelbe, bei 40° C. schmelzende und bei 83° C. siedende Masse abscheiden.

Tanacetin: $C^{11}H^{16}O^4$, der Bitterstoff der Blüthen von *Tanacetum vulgare*, wird aus letzteren ähnlich wie das Digitalin von Homolle (siehe S. 1639) gewonnen. Es bildet nach Leroy gelblichweisse, geruchlose Warzen, nach Leppig eine amorphe, braune, hygroskopische, stark bitter schmeckende Masse, welche beim Erhitzen einen angenehmen, blüthenartigen Geruch entwickelt. In Wasser ist es wenig löslich, leicht löslich in Aether, weniger leicht in Alkohol. Concentrirte Schwefelsäure löst es allmählich mit blutrother Farbe. Die von Peschier als Tanacetsäure bezeichnete, in Nadeln krystallisirende Verbindung scheint kein chemisches Individuum zu sein.

Absynthiin: $C^{40}H^{56}O^8 + H^2O$ (Kromeyer) oder $C^{16}H^{20}O^4 + H^2O$ (Luck), wird aus dem kurz vor der Blüthe gesammelten Wermuth dargestellt, indem man das Kraut mit Wasser auskocht, den geklärten, etwas eingedampften Auszug mit concentrirtem Galläpfelaufguss versetzt, den entstehenden Nieder-

schlag sammelt, mit Wasser wäscht und noch feucht mit geschlämmter Bleiglätte eintrocknet. Der zerriebene Rückstand wird alsdann mit Alkohol ausgekocht, von dem Auszug der Alkohol abdestillirt, der alkoholfreie Rückstand mit Wasser verdünnt und die Lösung mit Bleiessig ausgefällt. Beim Eindampfen des durch Schwefelwasserstoff entbleiten Filtrats scheidet sich das Absynthiin in öligen, beim Erkalten erstarrenden Tropfen ab. Zur weiteren Reinigung kann dasselbe in verdünnt-alkoholischer Lösung durch Tannin nochmals als gerbsaures Absynthiin gefällt und dieses nach dem Auswaschen abermals mit Bleiglätte zersetzt werden. Das Absynthiin ist eine amorphe oder undeutlich krystallinische, schwach gelbliche, neutral reagirende Masse von wermuthartigem Geruch und intensiv bitterem Geschmack. In kaltem Wasser ist es fast unlöslich, auch von heissem Wasser wird es nur wenig gelöst; das nicht gelöste Absynthiin schmilzt in letzterem Fall zu einem durchsichtigen Oel zusammen. In Alkohol und in Aether ist es leicht löslich. Es schmilzt bei 120 bis 125° C. Concentrirte Schwefelsäure löst das Absynthiin mit bräunlicher, bald grünlichblau werdender Farbe; fügt man der Lösung einige Tropfen Wasser zu, so nimmt die Mischung eine dunkelblaue Färbung an.

O. Senger isolirte das Absynthiin, indem er Wermuthkraut mit Aether extrahirte, diesen ätherischen Auszug mit Wasser ausschüttelte, die wässerige Lösung mit wenig frisch gefälltem Aluminiumhydroxyd klärte und letztere dann von Neuem mit Aether ausschüttelte. Auf diese Weise resultirte eine amorphe, gelbliche, stark bitter schmeckende Masse der Formel $C^{15}H^{10}O^4$, welche in Wasser, Alkohol und Aether löslich war. Dieses Absynthiin erwies sich als ein Glycosid. Adrian und Trillat haben aus Wermuthkraut zwei krystallisirbare, von dem Absynthiin anscheinend verschiedene Bitterstoffe dargestellt. Das alkoholische Extract wurde in Chloroform gelöst, diese Lösung mit siedendem Alkohol verdünnt und mit Bleiacetat gefällt. Das Filtrat wurde hierauf mit Weinsäure versetzt, abermals filtrirt, dann verdampft, der Rückstand mit Wasser gewaschen und getrocknet. Durch Lösen dieses Productes in siedendem Benzol und Abkühlen dieser Lösung soll Anabsynthin: $C^{18}H^{24}O^4$, resultiren, welches aus heissem verdünntem Alkohol in farblosen, prismatischen, bei 258 bis 259° C. schmelzenden, bitter schmeckenden Nadeln krystallisirt. Concentrirte Schwefelsäure löst Anabsynthin mit violettrother, allmählich in Blau übergehender Farbe. In den Benzolmutterlaugen soll sich noch ein in gelben, nicht bitter schmeckenden, bei 165° C. schmelzenden Nadeln krystallisirender Körper $C^{52}H^{52}O^{20}$ (?) finden.

Cnicin: $C^{42}H^{56}O^{15}$ (Scribe), ist in den Blättern von *Cnicus benedictus* und von *Centaurea Calcitrapa* enthalten. Es wird aus der Abkochung jener Pflanzen durch Versetzen mit Bleiessig und Verdunsten des durch Schwefelwasserstoff entbleiten und durch Thierkohle entfärbten Filtrats gewonnen. Dasselbe bildet weisse, durchsichtige, seidenglänzende, geruchlose, stark bitter schmeckende Nadeln, welche wenig in Wasser und in Aether, reichlich in Alkohol löslich sind. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit blutrother, concentrirte Salzsäure mit grüner Farbe. Die Lösung in Schwefelsäure nimmt auf Zusatz von wenig Wasser eine violette Farbe an.

Erythrocentaurin: $C^{27}H^{24}O^8$ (Méhu), der Bitterstoff des Tausendgüldenkrauts, *Erythraea Centaurium*, und der *Erythraea chilensis*, wird dargestellt durch Ausziehen des Verdunstungsrückstandes der alkoholischen, aus dem blühenden Kraut bereiteten Tinctur mit Aether. Beim freiwilligen Verdunsten dieser ätherischen Lösung scheidet sich das Erythrocentaurin in Krystallen ab, die durch Umkrystallisation aus kochendem Wasser unter Zusatz von etwas Thierkohle gereinigt werden. Das Erythrocentaurin scheidet sich in farblosen, geruchlosen, neutral reagirenden, bei 136° C. schmelzenden

Krystallen ab, die sich im Sonnenlicht rosaroth bis lebhaft roth färben. Es erfordert zur Lösung 1630 Thle. kalten, 35 Thle. kochenden Wassers, 48 Thle. Alkohol von 86 Proc., 245 Thle. Aether und $13^1/_2$ Thle. Chloroform. Concentrirte Schwefelsäure löst es ohne Färbung auf.

Nach K. Lendrich ist das Erythrocentaurin eine terpentinartige, dem Menyanthin (siehe dort) ähnliche Masse, welche den Charakter eines Glycosids trägt.

Physalin: $C^{14}H^{16}O^5$ (Dessaignes, Chautard), wird aus den Blättern der Judenkirsche, *Physalis Alkekengi*, dargestellt, indem man den concentrirten wässerigen Auszug derselben mit Chloroform ausschüttelt, den Verdunstungsrückstand der Chloroformlösung in heissem Alkohol löst, die Lösung mit Thierkohle entfärbt und alsdann daraus das Physalin mit Wasser fällt. Dasselbe bildet ein weisses oder schwach gelbliches, amorphes, bei 180 bis 190° C. schmelzendes Pulver von bitterem Geschmack. Es ist wenig löslich in kaltem Wasser, etwas mehr löslich in heissem. In Alkohol und Chloroform ist es leicht, in Aether schwer löslich.

Marubiin ist in den Stengeln und Blättern von *Marubium vulgare* enthalten. Zu seiner Darstellung versetzt man den concentrirten wässerigen Auszug des frischen Krauts mit gekörnter Knochenkohle und entzieht letzterer das aufgenommene Marubiin durch kochenden Alkohol. Nach dem Verdunsten des Alkohols wird der verbleibende Rückstand alsdann mit Aether extrahirt und die ätherische Lösung der freiwilligen Verdunstung überlassen. Das Marubiin krystallisirt in farblosen, rhombischen Tafeln oder in gypsartigen Zwillingskrystallen oder in sternförmig gruppirten, bei 160° C. schmelzenden Nadeln. In Wasser ist es fast unlöslich, leicht löslich aber in Alkohol und in Aether. Beim Erhitzen entwickelt es einen stechenden, senfölartigen Geruch und destillirt in öligen Tropfen über (Kromeyer).

Scoparin: $C^{21}H^{22}O^{10}$ (Stenhouse), $C^{20}H^{20}O^{10} + 4^1/_2H^2O$ oder $C^{19}H^{11}O^3(O.CH^3)(OH)^6 + 4^1/_2H^2O$ (Goldschmiedt), welches neben Sparteïn (s. S. 1385) in *Spartium scoparium* enthalten ist, wird aus dem concentrirten wässerigen Auszug der Pflanze erhalten, indem man die nach 24 stündiger Ruhe gebildete Gallerte sammelt, mit wenig kaltem Wasser wäscht und in kochendem, mit Salzsäure angesäuertem Wasser auflöst. Die beim Erkalten der filtrirten Lösung abermals abgeschiedene Gallerte wird alsdann durch Waschen mit Wasser, Pressen, Trocknen und Lösen in kochendem Wasser gereinigt. Das so erhaltene Scoparin bildet nach dem Trocknen eine blassgelbe, geruch- und geschmacklose, neutral reagirende, amorphe Masse. Beim Fällen des Scoparins aus kalter ammoniakalischer Lösung durch Salzsäure oder beim langsamen Verdunsten seiner alkoholischen Lösung resultirt es bisweilen in gelben, nadelförmigen Krystallen. Es löst sich wenig in kaltem, reichlicher in heissem Wasser und in Alkohol. Auch von Ammoniak und von ätzenden und kohlensauren Alkalien wird es sehr leicht, und zwar mit gelbgrüner Farbe gelöst. Beim Schmelzen mit Kalihydrat liefert es Phloroglucin, Vanillinsäure und Protocatechusäure. Bei längerem Kochen mit absolutem Alkohol geht das Scoparin zum Theil in eine sehr schwer lösliche, bei 235° C. schmelzende, polymere Modification über.

Ursон: $C^{30}H^{48}O^3 + 2H^2O$ oder $C^{30}H^{47}O^2.OH + 2H^2O$, wird aus den Blättern von *Arctostaphylos uva ursi* durch Extrahiren mit einem gleichen Gewicht warmen Aethers, Waschen des aus diesem Auszug sich allmählich ausscheidenden Pulvers mit wenig kaltem Aether und Umkrystallisiren des Rückstandes aus heissem Alkohol gewonnen. Es bildet seidenglänzende, geruch- und geschmacklose, bei 265° C. schmelzende Nadeln, die unlöslich in

Wasser, schwer löslich in Alkohol und Aether sind. Concentrirte Schwefelsäure und Salpetersäure lösen es mit orangegelber Farbe. Die erkaltete Lösung des Ursons in Essigsäureanhydrid nimmt auf Zusatz von wenig concentrirter Schwefelsäure eine rothe Färbung an, die alsbald in Violett und Blau übergeht. Beim Erhitzen mit starker Jodwasserstoffsäure oder bei der Destillation mit Zinkstaub geht das Urson in ein bei 256 bis 267° C. siedendes Sesquiterpen: $C^{15}H^{24}$, über (Gintl).

Vitin: $C^{30}H^{31}O.OH$, findet sich nach Seifert in dem wachsartigen Ueberzug der amerikanischen Weinbeeren. Zu dessen Darstellung extrahirt man die frischen, unversehrten Weinbeeren mit Chloroform, destillirt das Chloroform von den Auszügen ab, wäscht den Rückstand mit Wasser und kocht das Ungelöste mit absolutem Alkohol aus. Nach dem Erkalten scheidet sich Pflanzenwachs als Gallerte ab, wogegen das Vitin in Lösung bleibt und beim Verdunsten derselben auskrystallisirt. Dasselbe bildet weisse, seidenglänzende, bei 250 bis 255° C. schmelzende Nadeln, die unlöslich in Wasser, leicht löslich in heissem Alkohol sind. Das Vitin zeigt ähnliche Reactionen, wie das Urson (s. oben).

Coriamyrtin: $C^{30}H^{36}O^{10}$, der Bitterstoff der Blätter und Früchte des Gerberstrauchs, von *Coriaria myrtifolia*, wird aus dem mit Bleiessig ausgefällten und durch Schwefelwasserstoff wieder entbleiten wässerigen Auszug der Pflanze erhalten, indem man denselben zum Syrup eindampft, diesen mit Aether ausschüttelt und das nach dem Verdunsten zurückbleibende unreine Coriamyrtin durch Umkrystallisation aus heissem Alkohol reinigt. Es bildet weisse, sehr bitter schmeckende, geruchlose, bei 220° C. schmelzende, monokline Prismen, welche bei 22° C. sich in 70 Thln. Wasser und in 50 Thln. Alkohol lösen. Auch in Aether, Chloroform und Benzol ist es leicht löslich. Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf 140° C. wird amorphes Hexaacetylcoriamyrtin: $C^{30}H^{30}(C^2H^3O)^6O^{10}$, gebildet. Brom führt in alkoholischer Lösung das Coriamyrtin in krystallisirbares Dibromcoriamyrtin: $C^{30}H^{34}Br^2O^{10}$, über (Riban).

Cubebin: $C^{10}H^{10}O^3$ oder $CH^2<^{O}_{O}>C^6H^3.C^3H^4.OH$, ist zu 2,5 Proc. neben ätherischem Oel (s. S. 1196), Cubebensäure und indifferentem Harz in den Früchten von *Cubeba officinalis* s. *Piper Cubeba* enthalten. Zur Darstellung desselben extrahirt man die von ätherischem Oel befreiten Cubeben mit heissem Alkohol, befreit die Auszüge durch Destillation von Alkohol, wäscht das zurückbleibende Harz mit Wasser und löst es zur Abscheidung von Fett etc. in der dreifachen Menge verdünnten Alkohols (5 Thln. Alkohol von 90 Proc., 2 Thln. Wasser). Das nach dem Verdunsten letzterer Lösung zurückbleibende rothbraune Harz wird alsdann bei 50 bis 60° C. unter häufigem Umrühren mit der dreifachen Gewichtsmenge Kalilauge (1 : 4) digerirt und diese Operation so oft wiederholt, als noch Harz in Lösung geht. Das Cubebin verbleibt hierbei als eine blassgelbliche, durch Umkrystallisation aus heissem Alkohol leicht zu reinigende Masse, während Cubebensäure und indifferentes Cubebenharz in Lösung gehen. Das Cubebin bildet weisse, geruchlose, bei 125 bis 126° C. schmelzende, nadelförmige Krystalle, die in alkoholischer Lösung bitter schmecken. In Wasser ist es kaum löslich; an Alkohol erfordert es bei 15° C. 75 Thle., an Aether 30 Thle. zur Lösung. Auch in Chloroform und in Eisessig ist dasselbe löslich. Die Lösung in Chloroform dreht den polarisirten Lichtstrahl nach links. Concentrirte Schwefelsäure löst das Cubebin mit blutrother Farbe. Kochende Salpetersäure erzeugt Oxalsäure und Pikrinsäure, schmelzendes Aetzkali Essigsäure, Kohlensäure und Protocatechusäure. Durch Kaliumpermanganat wird das Cubebin in alkalischer

Lösung zu Piperonylsäure (siehe S. 1084) und Oxalsäure oxydirt. Benzoylchlorid führt das Cubebin in Benzoylcubebin: $C^{10}H^9O^3.C^7H^5O$, über; seidenglänzende, bei 147,5° C. schmelzende Krystalle (Soubeiran, Capitaine, E. Schmidt, Weidel, Pomeranz u. A.).

Pseudocubebin: $(C^{10}H^{10}O^3)^4$, findet sich nach Peinemann zu 0,7 Proc. in den Früchten von *Piper Lowong*. Dasselbe krystallisirt aus Alkohol in weissen Nadeln, aus Benzol in glasglänzenden, rhombischen Tafeln. Es schmilzt bei 122° C. Rechtsdrehend. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit gelbbrauner Farbe.

Die Cubebensäure wird aus ihrer Lösung in Kalilauge (s. oben) durch Zusatz von Salzsäure im Verein mit indifferentem Cubebenharz abgeschieden. Um sie von letzterem zu trennen, digerirt man das Gemisch mit wässerigem Ammoniak, fällt die erzielte Lösung mit Chlorcalcium und zerlegt den gut ausgewaschenen Niederschlag von cubebensaurem Calcium durch Salzsäure. Die Cubebensäure bildet eine weissliche, amorphe, schwach sauer reagirende, harzartige Masse, welche bei 56° C. schmilzt. Sie ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und Chloroform, sowie in Ammoniak und in ätzenden Alkalien. Concentrirte Schwefelsäure löst sie mit carmoisinrother Farbe.

Anacardsäure: $C^{22}H^{32}O^3$, ist nach Staedeler neben Cardol: $C^{21}H^{30}O^2$, in der braunen, öligen Substanz enthalten, welche sich zwischen den Lamellen der Acajounuss oder westindischen Elephantenlaus, der Frucht von *Anacardium occidentale*, befindet. Um dieselbe darzustellen, wird das von dem Kern getrennte Pericarpium mit Aether extrahirt, der ätherische Auszug verdunstet und der Rückstand mit Wasser gewaschen. Die aus etwa 90 Proc. Anacardsäure und 10 Proc. Cardol bestehende Masse wird alsdann in der 15- bis 20fachen Menge Alkohol gelöst, die Lösung mit frisch gefälltem Bleihydroxyd so lange digerirt, bis alle Anacardsäure gefällt ist und die Lösung nicht mehr sauer reagirt. Der Niederschlag von anacardsaurem Blei wird gesammelt, mit Alkohol sorgfältig ausgewaschen und hierauf unter Wasser mit Schwefelammonium zerlegt. Aus dem Filtrat scheidet sich die Anacardsäure auf Zusatz von Schwefelsäure als weiche, allmählich erstarrende Masse aus. Zu ihrer Reinigung wird sie alsdann in Alkohol gelöst, die Lösung mit Wasser bis zur beginnenden Trübung versetzt und hierauf tropfenweise so viel Bleiessig zugefügt, als dadurch noch Farbstoff als dunkles Oel abgeschieden wird. Das Filtrat kocht man dann mit Baryumcarbonat, filtrirt die Mischung nach 12stündigem Stehen und fällt nach Zusatz von starkem Alkohol die Anacardsäure abermals mit einer alkoholischen Lösung von Bleiacetat aus. Der Niederschlag ist alsdann zu sammeln, mit Alkohol zu waschen, mit alkoholischer Schwefelsäure zu zerlegen und aus dem durch Abdestilliren concentrirten Filtrat die Anacardsäure durch Wasser zu fällen. Die Anacardsäure bildet eine weisse, krystallinische, bei 20° C. schmelzende, geruchlose Masse, welche auf Papier Fettflecke macht. In Wasser ist sie unlöslich, in Alkohol und Aether ist sie leicht, und zwar mit saurer Reaction, löslich. Ihre Salze sind amorph. Sie ist eine einbasische Säure.

Cardol: $C^{21}H^{30}O^2$ (nach Staedeler), $C^{32}H^{50}O^3$, H^2O (nach Spiegel und Dobrin), wird aus der anacardsäurefreien Flüssigkeit (s. oben) erhalten, indem man dieselbe mit Wasser bis zur beginnenden Trübung und dann mit etwas Bleiacetat versetzt. Hierauf kocht man die Mischung auf, tröpfelt Bleiessig bis zur Entfärbung zu, trennt den abgeschiedenen klebrigen Niederschlag, entbleit die Flüssigkeit durch Zusatz von Schwefelsäure, verdunstet das Filtrat und wäscht endlich das zurückbleibende Cardol mit Wasser. Das Cardol ist

eine gelbliche, in dickeren Schichten röthlich erscheinende, ölige Flüssigkeit von 0,978 specif. Gewicht bei 23° C. Es besitzt neutrale Reaction und einen schwachen, namentlich beim Erwärmen hervortretenden, angenehmen Geruch. An der Luft nimmt es allmählich eine dunklere Färbung an. Es ist unlöslich in Wasser, leicht löslich dagegen in Alkohol und Aether. Auf die Haut gebracht, verursacht es Blasen und Eiterung. Es lässt sich nicht unzersetzt verflüchtigen; angezündet, brennt es mit russender Flamme. Kalte, concentrirte Salpetersäure verwandelt das Cardol in ein ziegelrothes Pulver. Beim Kochen mit starker Salpetersäure resultirt ein in Wasser löslicher und ein in Wasser unlöslicher Theil; ersterer soll die zweibasische Cardolsäure: $C^{15}H^{28}O^{7}$, enthalten, aus letzterem soll durch weitere Oxydation mit $KMnO^{4}$ in alkalischer Lösung die einbasische Cardensäure: $C^{13}H^{24}O^{5}$, entstehen. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit blutrother, concentrirte Kalilauge mit gelber, an der Luft allmählich in Blutroth übergehender Farbe. Bei der Destillation mit Zinkstaub soll das Cardol einen, dem Styrol nahestehenden Kohlenwasserstoff, das Carden: $C^{8}H^{8}$, liefern.

Im Handel kommt ein *Cardol vesicans* und ein *Cardol pruriens* vor, welche beide Hautreiz hervorrufen, und zwar das erstere, aus den Früchten von *Anacardium occidentale* dargestellte, wesentlich intensiver als das letztere, aus den Früchten von *Semecarpus Anacardium*, den sogenannten ostindischen Elephantenläusen bereitete. Die käuflichen Cardole scheinen nicht die reine Verbindung, sondern nur ätherische Extracte der Anacardienfrüchte zu sein.

Hopfenbitter: $C^{29}H^{46}H^{10}$, findet sich nach Issleib in den Hopfenzapfen in einer Menge von 0,004 Proc., in den Hopfendrüsen, dem Lupulin, in einer Menge von 0,11 Proc. Ausser jenem Bitterstoff enthält der Hopfen noch Hopfenharz: $C^{10}H^{14}O^{3} + H^{2}O$, ätherisches Oel (s. S. 1234), Hopfengerbsäure (s. S. 1317), Hopfenwachs (nach Lermer vorwiegend aus Palmitinsäure-Melissyläther bestehend), geringe Mengen Cholin (s. S. 710), sowie anderer, nicht näher bekannter Stoffe (vergl. S. 1414). Zur Darstellung des Hopfenbitters wird das Lupulin mit Sand gemischt und mit kaltem Wasser erschöpft. Die Auszüge werden alsdann so lange mit Thierkohle digerirt, bis der bittere Geschmack verschwunden ist, die Thierkohle wird hierauf mit Alkohol ausgekocht, der Alkohol von den filtrirten Auszügen abdestillirt, der Rückstand zur Abscheidung des Harzes in Wasser gelöst und die filtrirte wässerige Lösung zur Aufnahme des Bitterstoffs wiederholt mit Aether geschüttelt. Durch Verdunsten des Aethers verbleibt das Hopfenbitter als eine hellgelbe, amorphe, in Wasser, Alkohol, Aether, Benzol und Schwefelkohlenstoff lösliche Masse von intensiv bitterem Geschmack. Die wässerige Lösung desselben wird von Aetzalkalien intensiv gelb gefärbt, von Gerbsäure, neutralem und basischem Bleiacetat aber nicht gefällt. Bei Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure zerfällt es nach Issleib in Lupuliretin: $C^{10}H^{16}O^{4}$, und Lupulinsäure: $C^{48}H^{82}O^{19}$:

$$2\,C^{29}H^{46}O^{10} + 3\,H^{2}O = C^{10}H^{16}O^{4} + C^{48}H^{82}O^{19}.$$

Das Lupuliretin ist ein braunes, aromatisch riechendes, amorphes Harz, welches vielleicht in naher Beziehung zu dem Hopfenharz: $C^{10}H^{14}O^{3} + H^{2}O$, und zu dem sauerstoffhaltigen Bestandtheil des Hopfenöles: $C^{10}H^{18}O$, steht.

Die Lupulinsäure, welche bis jetzt nur wenig studirt ist, liefert ein krystallisirendes Baryumsalz.

Die durch Ausschütteln mit Aether von Hopfenbitter befreite wässerige Flüssigkeit soll noch einen amorphen, harzartigen Körper der Formel $C^{10}H^{18}O^{6}$ enthalten.

Nach Lermer krystallisirt das Hopfenbitter in stark glasglänzenden, spröden, rhombischen Säulen: $C^{16}H^{26}O^4$, welche unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol und Schwefelkohlenstoff sind. Die alkoholische Lösung besitzt saure Reaction und einen rein bitteren Geschmack. Anscheinend der gleiche, aber als β-Lupulinsäure oder β-Hopfenbittersäure: $C^{25}H^{36}O^4$, bezeichnete Hopfenbestandtheil wird nach Barth und Lintner gewonnen, wenn Lupulin bei gewöhnlicher Temperatur mit Petroleumäther extrahirt, der Verdunstungsrückstand mit Methylalkohol von 90 Proc. von Wachs befreit und das Ungelöste dann aus heissem Methylalkohol umkrystallisirt wird. Lange, glasglänzende, bei 92° C. schmelzende Prismen. $KMnO^4$ oxydirt die β-Lupulinsäure zu Valeriansäure. Beim Schmelzen mit Kalihydrat entsteht ein Kohlenwasserstoff C^5H^8, der zu den Terpenen des Hopfenöles (s. S. 1234) in Beziehung steht. Aehnlich verhält sich die als α-Lupulinsäure bezeichnete, bei 55° C. schmelzende Verbindung.

Laricin: $C^7H^{24}O^2$ (?), ist nach Martius der wirksame Bestandtheil des Lärchenschwammes; dasselbe bildet ein weisses, amorphes, stark bitter schmeckendes Pulver, welches schwer löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol ist. Nach anderen Angaben enthält der Lärchenschwamm mehrere bitterschmeckende Harze, aus deren Gemengen sich die früher als Laricin, Agaricin, Agaricusharz (Agaricoresin) bezeichneten Stoffe zusammensetzen. Ueber die Agaricinsäure: $C^{14}H^{27}(OH)(CO.OH)^2 + H^2O$, s. S. 531.

Nach J. Schmieder werden dem Lärchenschwamm durch Petroleumäther entzogen: ein Weichharz: $C^{15}H^{20}O^4$, in sehr geringer Menge, sowie 4 bis 6 Proc. einer fettartigen Substanz. Letztere enthält Agaricol: $C^{10}H^{16}O$ (Schmelzp. 223° C.), Phytosterin (siehe S. 684), feste Kohlenwasserstoffe: $C^{22}H^{46}$ und $C^{29}H^{54}$, Cetylalkohol: $C^{16}H^{33}.OH$, einen flüssigen, aromatischen Alkohol: $C^9H^{18}O$, eine Fettsäure: $C^{14}H^{24}O^2$, und Ricinölsäure: $C^{18}H^{34}O^3$. In den alkoholischen Auszug des Lärchenschwammes geht alsdann, ausser Harzen (α-, β-, γ-, δ-Harz), Agaricinsäure (s. S. 531).

Larixinsäure: $C^{10}H^{10}O^5$ (Laricin), findet sich in der Rinde der kleineren Zweige 20 bis 30 Jahre alter Bäume von *Larix europaea*. Zu ihrer Darstellung extrahirt man die Rinde mit Wasser von 80° C., verdampft den Auszug zur Syrupconsistenz und unterwirft diesen der Destillation. Beim freiwilligen Verdunsten des Destillats scheidet sich die Larixinsäure aus, die alsdann durch Sublimation gereinigt wird. Sie bildet der Benzoësäure ähnliche, campher- und naphtalinartig riechende, schwach bitter schmeckende Krystalle, welche bei 153° C. schmelzen, aber schon bei 93° C. zu sublimiren beginnen. Sie löst sich in 88 Thln. Wasser von 60° C. zu einer sauer reagirenden Flüssigkeit. Von kochendem Wasser, sowie von Alkohol wird die Larixinsäure leicht gelöst, wenig dagegen von Aether. Eisenoxydsalze färben die Lösung derselben purpurroth (Stenhouse).

Lariciresinol: $C^{17}H^{12}(O.CH^3)^2(OH)^4$, findet sich in dem Ueberwallungsharze der Lärche. Dasselbe krystallisirt aus verdünntem Alkohol in weissen, bei 169° C. schmelzenden Nadeln (M. Bamberger, A. Landsiedl).

Polyporsäure: $C^9H^7O^2$, ist zu 43,5 Proc. in *Polyporus purpurescens*, einem auf abgestorbenen Eichbäumen wachsenden Pilze enthalten. Sie wird erhalten durch Ausziehen der Pilze mit Ammoniak und Fällen der erzielten Lösung mit Salzsäure. Sie bildet ein gelbbraunes, bei 300° C. schmelzendes Pulver, welches unlöslich in Wasser, Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Eisessig, schwer löslich in siedendem Alkohol und Chloroform ist. Aus kochendem Alkohol scheidet sie sich in schellackfarbenen, rhombischen Täfelchen ab. Beim Erhitzen mit Zinkstaub liefert sie Benzol (Stahlschmidt).

Embeliasäure: $C^{18}H^{28}O^4$, bildet den wirksamen Bestandtheil der Früchte von *Embelia Ribes*. Zur Darstellung dieser als Bandwurmmittel angewendeten Säure werden die getrockneten Früchte mit Chloroform extrahirt, der Auszug mit Salzsäure und dann mit Natronlauge ausgeschüttelt. Aus letzterer Lösung wird die Säure hierauf durch Salzsäure gefällt, der Niederschlag mit Wasser gewaschen und aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Die Embeliasäure bildet goldglänzende, bei 142° C. schmelzende Blättchen, welche unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol sind. In Natronlauge löst sie sich mit violettrother Farbe. In verdünnt-alkoholischer Lösung bewirkt Eisenchlorid eine braunrothe, Chlorzink eine violette, Bleiacetat eine schmutziggrüne, Silbernitrat eine röthlichbraune Fällung. Das in rothen Nadeln krystallisirende Ammoniumsalz, *Ammonium embelicum*, resultirt beim freiwilligen Verdunstenlassen einer mit starkem Ammoniak übersättigten alkoholischen Lösung der Embeliasäure (Warden).

Die Embeliasäure vereinigt sich mit primären Aminbasen zu gut krystallisirenden Verbindungen. Durch Zinkstaub und Salzsäure wird sie zu Hydroembeliasäure: $C^{18}H^{30}O^4$, reducirt; weisse, bei 116 bis 117° C. schmelzende Prismen. Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung entsteht Laurinsäure: $C^{12}H^{24}O^2$. Die Embeliasäure scheint ein Abkömmling eines Oxychinons zu sein (Heffter, Feuerstein).

Eriodyctionsäure: $C^{14}H^{18}O^5$ (Dibutyrylphloroglucin?), ist in den Stengeln von *Eriodyction glutinosum* enthalten (2,4 Proc.). Sie wird aus dem alkoholischen Auszug der Pflanze durch kochendes Wasser gefällt und aus Benzol umkrystallisirt. Sie bildet gelbe, mattglänzende, bei 87° C. schmelzende, hygroskopische Blättchen von säuerlich süssem Geschmack. An der Luft färbt sich die Säure roth. Zinnchlorür entfärbt die gelbe, alkoholische Lösung unter Bildung von Hydrophloroglucin. Anilin liefert mit Eriodyctionsäure in alkoholischer Lösung eine smaragdgrüne Verbindung, die sich in concentrirter Schwefelsäure mit blauer Farbe löst. Die Eriodyctionsäure ist arzneilich zur Verdeckung des Chiningeschmackes empfohlen worden (Rother).

Olivil: $C^{14}H^{18}O^5 + H^2O$, findet sich im Gummiharz des Olivenbaumes. Zur Darstellung erschöpft man dasselbe mit Aether und entzieht dem Rückstand das Olivil durch siedenden Alkohol. Das Olivil krystallisirt aus absolutem Alkohol wasserfrei, aus Wasser mit 1 Mol. H^2O aus. Es schmilzt bei 118 bis 120° C. Es löst sich in Wasser und in Alkohol, weniger in Aether. In Alkalien ist es leicht löslich. In alkalischer Lösung wird es durch Kaliumpermanganat zu Vanillin oxydirt (Sobrero, Amato).

Gossypol: $C^{13}H^{12}O^2(OH)^2$, kommt in dem Baumwollensamen vor und geht bei der Reinigung des Baumwollensamenöles mit Natronlauge in letztere über. Nach der Abscheidung durch Salzsäure ist das Gossypol durch wiederholte Umkrystallisation aus Eisessig zu reinigen. Goldschimmernde, bei 188° C. schmelzende, kleine Schuppen, die in Wasser unlöslich sind. Concentrirte Schwefelsäure löst das Gossypol mit kirschrother, Natronlauge mit gelber, rasch in Violett übergehender Farbe. Gossypol reducirt Fehling'sche Kupferlösung und ammoniakalische Silberlösung (Marchlewski).

Piscidin: $C^{29}H^{24}O^8$, kommt in der Rinde von *Piscidia Erythrina* vor. Zur Darstellung desselben wird das Fluidextract der Rinde mit etwas Kalkbrei vermischt, das Gemisch eine halbe Stunde an einem warmen Ort stehen gelassen, dann filtrirt und der Rückstand ausgepresst. Das Filtrat wird hierauf bis zur beginnenden Trübung mit Wasser versetzt, wodurch sich nach zwei bis drei Tagen das Piscidin krystallinisch abscheidet und dann durch

Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt werden kann. Kleine, fast farblose, bei 192° C. schmelzende Prismen, die unlöslich in Wasser, leicht löslich in heissem Alkohol, Benzol und Chloroform, wenig löslich in Aether sind. Concentrirte Salzsäure und concentrirte Schwefelsäure lösen es ohne Zersetzung auf; Wasser scheidet es aus der Lösung wieder aus (Hart).

Capsaïcin: nach Micko $C^{18}H^{27}NO^3$, der wirksame Bestandtheil des spanischen Pfeffers, der Früchte von *Capsicum annuum*, und des Cayennepfeffers, der Früchte von *Capsicum fastigiatum*, wird nach Tresh erhalten, indem man gepulverten spanischen Pfeffer mit Aether extrahirt, den Aetherauszug zum Extract verdunstet, dieses in heisser alkoholischer Kalilauge löst, die Lösung mit Wasser verdünnt, mit Chlorbaryum ausfällt, den entstandenen Niederschlag auswäscht, trocknet, mit Aether extrahirt und diesen Auszug verdunstet. Aus der zurückbleibenden, öligen Masse, dem sogenannten Capsicol (s. unten), kann das Capsaïcin isolirt werden, indem man dasselbe in verdünnter Kalilauge löst, diese Lösung mit Chlorammonium versetzt, den hierdurch entstandenen Niederschlag sammelt, ihn abermals in Kalilauge löst und die Lösung mit Chlorammonium bei 50° C. behandelt. Die nach einigen Tagen abgeschiedenen Krystalle sind zur weiteren Reinigung nöthigenfalls noch einmal der gleichen Behandlung zu unterwerfen. Der spanische Pfeffer enthält nur 0,03 Proc., der Cayennepfeffer 0,15 Proc. Capsaïcin (Micko). Das Capsaïcin bildet, aus Petroleumäther umkrystallisirt, farblose, bei 63° C. schmelzende, stark brennend schmeckende Täfelchen, welche bei vorsichtigem Erhitzen sich unzersetzt, unter Verbreitung von niesenerregenden Dämpfen, verflüchtigen. In geringer Menge verflüchtigt es sich schon mit den Wasserdämpfen. In kaltem Wasser löst es sich nur wenig auf, etwas mehr in heissem Wasser. In Alkohol und in Aetzalkalien ist es leicht löslich. Chlorbaryum und Chlorcalcium verursachen in der nicht zu verdünnten alkoholischen Lösung Niederschläge, die in Aether löslich sind. Das Capsaïcin enthält nach Micko eine OH- und eine $O.CH^3$-Gruppe. Wird Capsaïcin mit verdünnter Eisenchloridlösung übergossen und der Mischung dann etwas Alkohol zugesetzt, so tritt eine bläulich-grüne Färbung auf. In concentrirter Schwefelsäure gelöst und mit einem Körnchen Zucker versetzt, liefert Capsaïcin nach mehrstündigem Stehen eine violette Färbung.

Als Capsicol wird ein in den Früchten von *Capsicum annuum* enthaltener öliger, rothbrauner, stark reizend wirkender Körper bezeichnet, der ebensowenig wie das Capsicin, welches beim Behandeln des weingeistigen Extractes des spanischen Pfeffers mit Aether und Verdunsten der ätherischen Lösung als weiche, rothbraune Masse resultirt, ein chemisches Individuum ist. Vergl. auch S. 1385.

Cantharidin: $C^{10}H^{12}O^4$ (Cantharidencamphor), der wirksame, blasenziehende Bestandtheil der spanischen Fliegen, *Lytta vesicatoria* (1 Proc.), ist 1810 von Robiquet entdeckt. Näher untersucht wurde dasselbe von Regnault, Bluhm, Dragendorff, Piccard, Homolka, Anderlini, Spiegel u. A. Auch in *Lytta vittata*, *Mylabris Cichorii* (0,3 bis 1,3 Proc.), *M. bifasciata* (1,1 Proc. enthaltend), *Meloë majalis* und anderen Meloëarten, sowie in Macrobalis-, Cantharis-, Pyrota-, Epicauda- und Tergroderaarten ist Cantharidin enthalten. Zur Darstellung des Cantharidins erschöpft man gepulverte Canthariden im Verdrängungsapparat durch Aether, Essigäther oder Chloroform, befreit die Auszüge durch Destillation von dem Lösungsmittel und entfettet den Rückstand durch Behandeln mit kaltem Petroleumäther. Das entfettete Rohcantharidin wird hierauf mit Kalilauge im geringen Ueberschuss eingetrocknet, der aus cantharidinsaurem Kalium bestehende Rückstand mit Chloroform gewaschen, das Salz alsdann mit verdünnter Schwefel-

säure zerlegt und das Gemisch von Neuem mit Chloroform ausgeschüttelt. Beim Verdunsten des letzteren Auszuges scheidet sich das Cantharidin in Krystallen aus, welche durch Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol oder aus Essigäther weiter zu reinigen sind.

Nach E. Dieterich kann das Cantharidin auch sehr vortheilhaft in folgender Weise dargestellt werden: 1000 g gröblich gepulverter Canthariden werden unter Zusatz von 50 g Kalihydrat mit 6000 g Wasser fünf Stunden lang digerirt, dann 15 Minuten lang gekocht, nach dem Erkalten colirt und ausgepresst. Der Pressrückstand wird alsdann unter Zusatz von 20 g Kalihydrat nochmals in der gleichen Weise behandelt. Die filtrirten Auszüge werden hierauf auf drei Dialysatoren von 60 cm Durchmesser vertheilt und unter Ersatz des verdunstenden Wassers fünf bis sechs Tage der Dialyse überlassen. Die dialysirte, bräunlich gefärbte Flüssigkeit wird alsdann mit Schwefelsäure neutralisirt, mit etwas Holzkohlenpulver eingedampft, der trockene Rückstand zur Bindung von freier Schwefelsäure mit etwas Baryumcarbonat verrieben und mit Essigäther wiederholt ausgekocht. Der Essigäther wird schliesslich abdestillirt, der Rückstand mit etwas kaltem Alkohol gewaschen und aus Essigäther umkrystallisirt.

Das Cantharidin krystallisirt in farblosen, glänzenden, bei 218° C. schmelzenden, rhombischen Blättchen von neutraler Reaction. Ueber 218° C. erhitzt, sublimirt es in feinen, weissen Nadeln. In Wasser ist es nahezu unlöslich (in kaltem Wasser 1 : 30000, in siedendem Wasser 1 : 15000, Säuren erhöhen die Löslichkeit), bei 18° C. lösen 100 Thle. Alkohol von 92 Proc. 0,03 Thle., Schwefelkohlenstoff 0,06 Thle., Aether 0,11 Thle., Chloroform 1,52 Thle. und Benzol 0,20 Thle. Cantharidin (Bluhm). Reichlichere Mengen werden von diesen Lösungsmitteln bei Siedehitze aufgenommen. Am besten wird es von Chloroform (1 : 65), Aceton (1 : 38) und Essigäther gelöst. Auch in fetten und in ätherischen Oelen ist das Cantharidin löslich. Beim Erwärmen mit Kali- oder Natronlauge, sowie mit Ammoniak wird es allmählich gelöst unter Bildung der entsprechenden Salze der im freien Zustande nicht bekannten Cantharidinsäure: $C^{10}H^{16}O^6$. Wird die Lösung dieser Salze mit einer Säure versetzt, so scheidet sich nicht die freie Cantharidinsäure aus, sondern, unter Abspaltung von Wasser, deren Anhydrid, das Cantharidin. Das cantharidinsaure Kalium: $C^{10}H^{14}K^2O^6 + 2H^2O$, und das cantharidinsaure Natrium: $C^{10}H^{14}Na^2O^6 + 2H^2O$, sind krystallisirbar. Sie lösen sich in etwa 25 Thln. kalten Wassers zu alkalisch reagirenden, stark blasenziehenden Flüssigkeiten. Concentrirte Schwefelsäure löst das Cantharidin bei mässiger Wärme ohne Färbung und ohne Zersetzung auf; durch Zusatz von Wasser kann es daher aus dieser Lösung unverändert wieder abgeschieden werden. Wird das Cantharidin (1 Thl.) mit concentrirter Jodwasserstoffsäure (4 Thln.) drei Stunden auf 100° C. erhitzt, so wird es in die damit isomere, in farblosen, bei 278° C. (corrig.) schmelzenden, nicht blasenziehend wirkenden Nadeln krystallisirende Cantharsäure: $C^{10}H^{12}O^4$, verwandelt (Piccard, Homolka). Letztere ist eine starke einbasische Säure, welche in 12 Thln. kochenden und 120 Thln. kalten Wassers löslich ist. Von Alkohol wird sie sehr leicht, von Aether nur schwierig gelöst. Acetylchlorid führt bei 135° C. die Cantharsäure in Isocantharidin: $C^{10}H^{12}O^4$, über, welches farblose, bei 75 bis 76° C. schmelzende Krystalle bildet, die in Alkohol, Aether und Benzol leicht löslich sind. Bei dreistündigem Kochen mit Wasser verwandelt sich das Isocantharidin in die zweibasische, bei 153° C. schmelzende Isocantharidinsäure: $C^{10}H^{14}O^5$ (Anderlini, Ghira). Wird ein Gemisch aus Cantharsäure und Aetzkalk auf 400° C. erhitzt, so resultirt flüssiges, bei 134 bis 135° C. siedendes Cantharen: C^8H^{12} (Dihydroorthoxylol);

gleichzeitig werden geringe Mengen von Xylol und Xylylsäure gebildet. Durch Erhitzen mit überschüssigem Phosphorpentasulfid geht das Cantharidin in Orthoxylol: $C^6H^4(CH^3)^2$ (s. S. 943), über (Piccard).

Cantharidin, Cantharidinsäure und Cantharsäure gehen mit Hydroxylamin und mit Phenylhydrazin Verbindungen ein. Durch Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 140° C. geht das Cantharidin in Cantharidinimid: $C^{10}H^{12}O^3.NH$, über; monokline, bei 200 bis 201° C. schmelzende Krystalle, die sich in kochendem Wasser und in Alkohol leicht lösen.

Zum Nachweis des Cantharidins verdampft man nach Dragendorff die zerkleinerten Untersuchungsobjecte, falls dieselben viel Wasser enthalten sollten, zur Trockne, kocht den Rückstand mit Alkohol, der mit Schwefelsäure stark angesäuert ist, wiederholt aus, filtrirt die Auszüge und befreit sie durch Destillation von Alkohol, nachdem zuvor etwa $^1/_5$ Vol. Wasser zugesetzt ist. Der erkaltete Destillationsrückstand ist alsdann wiederholt mit Chloroform auszuschütteln, die gemischten Chloroformauszüge durch Waschen mit Wasser von freier Säure zu befreien, das Chloroform alsdann abzudestilliren und der Rückstand, falls er an sich kein Fett enthält, mit einigen Tropfen Mandelöl aufzunehmen. Letztere Masse ist aldann, in Ermangelung charakteristischer qualitativer Reactionen, durch Application auf den Oberarm auf ihre blasenziehende Wirkung zu prüfen; 0,00014 g Cantharidin rufen noch Blasen hervor. Behufs Nachweis von Cantharidin im Blut, Gehirn, in der Lunge, Leber und anderen proteïnstoffreichen Substanzen ist das Untersuchungsobject zunächst mit verdünnter Kalilauge (1 Thl. KOH, 12 bis 15 Thle. Wasser) bis zur vollständigen Gleichartigkeit zu kochen, dann mit Schwefelsäure stark anzusäuern und wie oben erörtert zu behandeln.

Zur Bestimmung des Cantharidingehaltes in den spanischen Fliegen übergiesst man davon 25 g (mittelfein gepulvert) in einem Arzneiglase mit 100 g Chloroform und 2 ccm Salzsäure von 25 Proc., lässt das Gemisch unter häufigem Umschütteln 24 Stunden lang stehen und filtrirt alsdann 62 g der Chloroformlösung durch ein trockenes Filter gut bedeckt in ein genau gewogenes Kölbchen. Hierauf destillirt man das Chloroform ab, übergiesst den Destillationsrückstand mit 5 ccm Petroleumbenzin und lässt die Mischung unter zeitweiligem Umschwenken 12 Stunden lang verschlossen stehen. Alsdann filtrirt man die Flüssigkeit durch ein bei 100° getrocknetes und dann gewogenes, zuvor mit Petroleumbenzin befeuchtetes Filter von 5 cm Durchmesser, übergiesst das Ungelöste unter Umschwenken zweimal mit je 10 ccm Petroleumbenzin und filtrirt dieses auch durch jenes Filter, ohne dabei auf die an den Wänden des Kölbchens haftenden Krystalle Rücksicht zu nehmen. Hierauf trocknet man das Filter und das Kölbchen, wäscht beide mit kleinen Mengen Wasser, dem auf je 10 ccm ein Tropfen Ammoniumcarbonatlösung (1 : 4) zugesetzt ist, so lange aus, bis die ablaufende Flüssigkeit nicht mehr grünlich gefärbt erscheint, und wäscht schliesslich noch einmal mit 5 ccm Wasser nach. Nach dem Austropfen des Kölbchens und dem vollständigen Abtropfen des Filters trocknet man beide, bringt dann das Filter mit Inhalt in das Kölbchen und trocknet so lange bei 100°, bis eine Gewichtsabnahme nicht mehr erfolgt. Das Gewicht des krystallinischen Cantharidins soll alsdann mindestens 0,1 g betragen.

Die Brauchbarkeit von Canthariden-öl, Canthariden-pflaster und Canthariden-tinctur ergiebt sich unmittelbar durch die Farbe, den Geruch und vor Allem durch die stark blasenziehende Wirkung. Um darin das Cantharidin quantitativ zu bestimmen, würde dasselbe daraus nach einer der im Vorstehenden beschriebenen Darstellungsweisen zu isoliren und zu wägen sein.

Cicutoxin, das giftige Princip der Wurzel von *Cicuta virosa*, ist in

letzterer zu 0,2 Proc. (in frischer Wurzel), zu 3,5 Proc. (in getrockneter Wurzel) enthalten. Zu dessen Darstellung behandelt man das mit Aether bereitete Extract mit Alkohol von 70 Proc., lässt diese Lösung mehrere Tage lang in der Kälte stehen und schüttelt dieselbe hierauf, nach dem Filtriren, so lange mit Petroleumäther aus, bis sich letzterer nicht mehr färbt. Alsdann verdunstet man die ausgeschüttelte Flüssigkeit im Vacuum, löst den Rückstand in Aether oder Chloroform und fällt aus diesen Lösungen das Cicutoxin mit Petroleumäther aus. Das Cicutoxin bildet nach R. Böhm eine zähflüssige, amorphe, sauer reagirende, schwach riechende, widrig schmeckende Masse, die sich in Alkohol, Aether und Chloroform, sowie ziemlich reichlich auch in heissem Wasser auflöst, dagegen in Petroleumäther unlöslich ist.

Dem Cicutoxin scheint das Oenanthotoxin der Wurzel von *Oenanthe crocata* nahe zu stehen.

Zur Gruppe der sogenannten Bitterstoffe zählen vorläufig auch die nachstehenden, bis jetzt nur sehr wenig charakterisirten Verbindungen: Der Abietit: $C^6H^8O^3$, ein mannitähnlicher Bestandtheil der Weisstanne (Rochleder); das extractartige, stickstoffhaltige Achilleïn und die Achilleasäure (Aconitsäure?) der *Achillea Millefolium* (v. Planta, Zanon); das in Nadeln krystallisirende Adansonin der Rinde von *Adansonia digitata*; das krystallisirbare Alkornin der Rinde von *Alchornea latifolia* (Frenzel); das amorphe Andirin des Holzes von *Andira anthelmintica* (Peckolt); das amorphe Antirrhin (Antirracrin) des *Antirrhinum majus* (Walz); die valeriansäureähnliche Antirrhinsäure der *Digitalis purpurea, D. grandiflora, Linaria vulgaris, Antirrhinum Cymbalaria* etc. (Morin, Walz); das amorphe Aporetin, Erythroretin und Phaeoretin der Rhabarberwurzel (Schlossberger, Döpping, Kubly); das amorphe Avornin der Rinde von *Rhamnus frangula* (Kubly); das krystallisirbare Baphiin: $C^{24}H^{20}O^8$, des Holzes von *Baphia nitida* (Anderson); das in röthlichen Blättchen krystallisirende Becuibin des Saftes der frischen Rinde von *Myristica Bicuhiba* (Peckolt); das krystallinische Bergenin: $C^6H^8O^4$, der Saxifragaarten (Garreau, Machelart); das krystallisirbare, bei 215° C. schmelzende Brucamarin der Früchte von *Brucea sumatra* (Eyken); das harzartige Caïlcedrin der Rinde von *Swietenia senegalensis* (Caventou); die extractartige Calcitrapasäure der *Centaurea Calcitrapa* (Colignon); das amorphe Calendulin der Blüthen von *Calendula officinalis* (Geiger); das amorphe Californin der *China californica* (Winckler); das krystallisirbare Canellin der Rinde von *Canella alba* (Petroz, Robinet); das firnissartige Carapin der Rinde von *Carapa guianensis* (Caventou); das Cassin der Rinde von *Cassia fistula* (Caventou); das krystallisirbare Physodin: $C^{10}H^{10}O^7$ (?), der *Parmelia physodes* (Greding); das in Nadeln krystallisirende Cerin: $C^{70}H^{32}O$ (Schmelzp. 250°), und die Phellonsäure: $C^{22}H^{42}O^3$, des Korkes von *Quercus suber* (Kügler, Thoms); das nadelförmige Ceroxylin: $C^{20}H^{32}O$, des Harzes von *Ceroxylon Andicola* (Bonastre); das gelbe, nadelförmige, bei 114° C. schmelzende, sublimirbare Chimaphillin: $C^{24}H^{21}O^4$ (?), der getrockneten Blätter von *Pyrola* oder *Chimaphilla umbellata* (Fairbank); das amorphe Characin und Palmellin der Landalgen (Phipson); das krystallisirbare und sublimirbare Coccognin: $C^{20}H^{22}O^8$, der Samen von *Daphne Mezereum* (Casselmann); das harzartige Copalchin der Rinde von *Croton Pseudochina* (Mauch); das in Nadeln krystallisirende Cornin der Wurzelrinde von *Cornus florida* (Geiger); das amorphe Corticin der Rinde von *Populus tremula* (Braconnot); das krystallinische Crataegin der Rinde von *Crataegus oxyacantha* (Leroy); das krystallisirbare Crepin der blühenden *Crepis foetida* (Walz); das warzen-

förmige Erucin der Samen von *Sinapis alba* (Simon); das Esenbeckin und andere Bitterstoffe der Rinde von *Esenbeckia febrifuga* (Buchner, Winckler); das Evonymin der Samen von *Evonymus europaeus* (Riederer); das amorphe Feuillin der Samen *Feuilla cordifolia* (Peckolt); das saponinähnliche Ficarin der Knollen und Blätter von *Ficaria ranunculoides* (St. Martin); das gelbe, krystallisirbare Gardenin: $C^{14}H^{12}O^6$ (Schmelzp. 163 bis 164° C.) des Dakamaligummi (Stenhouse); das amorphe Geraniin der Wurzeln verschiedener Geraniumarten (Müller); das amorphe Geumbitter, Geïn, der Wurzel von *Geum urbanum* (Buchner); das krystallisirbare Glycyphyllin: $C^{13}H^{14}O^6 + 3H^2O$, der Blätter von *Smilax glycyphylla*, beim Kochen mit verdünnten Säuren Phloretin und Isodulcit liefernd (Wright, Rennie); das amorphe Gingerol: $(C^5H^8O)^n$, des Ingwers (Thresh); das Granatin der Schalen der Granatfrüchte und der Granatwurzelrinde (Landerer); das amorphe Guacin der Blätter von *Mieania Guaco* (Fauré); die krystallinische Hederinsäure: $C^{15}H^{26}O^4$ (?), der Samen von *Hedera helix* (Posselt); das nadelförmige Heraclin: $C^{32}H^{22}O^{10}$ (Schmelzp. 185° C.), der Samen von *Heracleum giganteum* (Gutzeit); das krystallinische Hurin des Milchsaftes von *Hura crepitans* (Boussignault); das amorphe, stark giftige Hyaenanchin der Fruchtschalen von *Hyaenanche globosa* (Henckel); das amorphe Hyoscipicrin, Hyoscerin, und Hyoscyresin der Samen von *Hyoscyamus niger* (Höhn); das krystallinische Ilixanthin: $C^{17}H^{22}O^{11}$, das Ilicin und die Ilexsäure der Blätter von *Ilex aquifolium* (Moldenhauer); das terpentinartige Ivaïn und das amorphe, stickstoffhaltige Moschatin der *Achillea moschata* (v. Planta); das krystallisirbare Karakin (Schmelzp. 90° C.) der Beeren von *Corynocarpus laevigata* (Skey); das amorphe Juniperin der Beeren von *Juniperus communis* (Steer); das amorphe Lathyrin der Samen von *Lathyrus angustifolius* (Reinsch); das nadelförmige Ligustron der Rinde von *Ligustrum vulgare* (Kromeyer); das Linarin, Linaracrin, Linaresin und Linarosmin der *Linaria vulgaris* (Walz); das krystallisirbare Linin der Blüthen von *Linum cathartieum* (Buchner, Schroeder); das krystallisirbare Liriodendrin der Wurzelrinde von *Liriodendron tulipifera* (Emmet); das amorphe Loliin der Samen von *Lolium temulentum* (Bley, Ludwig); das amorphe Lycopin der Blätter von *Lycopus europaeus* (Geiger); das Lycopodienbitter, das Lycoresin: $C^9H^{16}O$, und das Lycostearon: $C^{15}H^{20}O^3$, des *Lycopodium Chamaecyparissus* (Kamp); das nadelförmige Makrocarpin und Thalictrin der Wurzel von *Thalictrum macrocarpum* (Hanriot, Doassans); das seidenglänzende, nadelförmige Masopin: $C^{22}H^{18}O$, eines in Mexico Dschilte genannten Harzes (Genth); das extractförmige Maticin der Maticoblätter (Hodges); das amorphe Mudarin der Wurzelrinde von *Colotropis Mudarii* (Duncan); das amorphe Narcitin der Zwiebeln von *Narcissus Pseudonarcissus* (Jourdain); die nadelförmige Narthecinsäure und das warzenförmige Narthecin des Krautes von *Narthecium ossifragum* (Walz); das krystallisirbare Nicotianin des Tabaks (Hermbstedt); das amorphe Nigellin der Samen von *Nigella sativa* (Reinsch); der Otobit: $C^{24}H^{26}O^5$, des Otabafettes (von *Myristica Otaba*), in glasglänzenden, bei 133° C. schmelzenden Prismen krystallisirend (Uricoechea); das halbflüssige Paradol: $C^9H^{14}O^2$, der Paradieskörner (Tresh); das amorphe Panaquilon: $C^{20}H^{42}O^{15}$, der Ginsengwurzel, von *Panax quinquefolius* (Garriques); die nadelförmige Phycinsäure der Alge *Protococcus vulgaris* (Lamy); die gummiartige Phytolaccinsäure der Beeren von *Phytolacca Kaempferi* (Tereil); das octaëdrische Pikrolichenin: $C^{12}H^{20}O^6$, aus *Variolaria amara* (Alms, Vogel); das amorphe Pinicorretin: $C^{24}H^{38}O^5$, der Rinde von *Pinus silvestris* (Kawalier); der flüchtige, bei 49° C. schmelzende

Primulacampher: $C^{11}H^{12}O^5$, Primulin, der Wurzel von *Primula veris* (Mutschler); das Pyrethrin der Wurzel von *Anacyclus Pyrethrum*, in farblosen, bei 46° C. schmelzenden Nadeln krystallisirend (Schneegans); das krystallisirbare Quercetagetin: $C^{27}H^{22}O^{13} + 4H^2O$, der Blüthen verschiedener Tagetesarten, besonders von *Tagetes patula* (Latour, Maquier); das krystallinische Quercin (Eichenbitter) der Eichenrinde (Gerber); das amorphe Rhamnocarthin der Beeren von *Rhamnus carthartica* (Hubert, Winckler); das harzartige Rhinacanthin der Wurzel von *Rhinacanthus communis* (Liborius); das haarförmige Roccellinin: $C^{18}H^{16}O^7$, der *Roccella tinctoria* (Stenhouse); das federartige Samaderin der Rinde und Früchte von *Samadera indica* (v. d. Marck); das krystallisirbare Stramonin der Samen von *Datura Stramonium* (Trommsdorff); das krystallinische Scrophularin, das stearoptenartige Scrophularosmin und das amorphe Scrophularacrin des Krautes von *Scrophularia nodosa* und *S. aquatica* (Walz); das in gelben, bei 199° C. schmelzenden Nadeln krystallisirende Scutellarin: $C^{10}H^{10}O^3$, der *Scutellaria lanceolaria*, welches eine gewisse Aehnlichkeit mit dem Juglon (s. S. 1127) zeigt (Takahashi); das amorphe Sennapikrin und Sennin der Sennesblätter (Stütz); das krystallisirbare, giftige Shikimin und das durchsichtige, bei 200° C. schmelzende Krystalle bildende Shikimipikrin: $C^7H^{10}O^3$ (?), der Samen von *Ilicium religiosum* (falscher Sternanis) (Eykman); das amorphe Scordeïn des Krautes von *Teucrium Scordium* (Winckler); die sublimirbare, bei 144° C. schmelzende Solanthsäure: $C^9H^{10}O^{10}$, des Saftes der Blüthen und der Stengel der Sonnenblume (Braeutigam); das amorphe, blau fluorescirende Spergulin: $(C^5H^7O^2)^n$, der Samen von *Spergula vulgaris* (Harz); das nadelförmige Spilanthin des Krautes von *Spilanthes oleracea* (Walz); das amorphe Sycoretin des Harzes von *Ficus rubiginosa* (W. de la Rue, Müller); das blätterige Tanghinin der Frucht von *Tanghinia madagascariensis* (Arnaud); das krystallinische Taraxacin und Taraxacerin des Milchsaftes der Wurzel von *Taraxacum officinale* (Polex); das phytosterinartige, glänzende, bei 228° C. schmelzende Blättchen bildende Tiliadin: $C^{21}H^{32}O^2$, der Lindenrinde (Braeutigam); die flüchtige Toxicodendronsäure der Blätter von *Rhus toxicodendron* (Maisch, Pfaff); das amorphe Tulucunin: $C^{10}H^{14}O^4$, der Rinde von *Carapa Tulucuna* (Caventou); das nadelförmige Variolarin der Flechte *Variolaria dealbata* (Robiquet); das in hexagonalen Prismen krystallisirende Waldivin: $C^{18}H^{24}O^{10} + 2^1/_2H^2O$, der Früchte von *Simalca waldivia* (Arata); das ölartige Vellarin der *Hydrocotyle asiatica* (Lepine); das amorphe Viburnin der Rinde von *Viburnum opulus* (van Allen); das amorphe Vincin der Blätter von *Vinca minor* (Lucas); das klebrige Viscin und Viscikautschin des *Viscum album* (Reinsch); das flüchtige, tafelförmige Xanthoxylin: $C^{20}H^{24}O^8$, der Früchte von *Xanthoxylum piperitum* (Stenhouse); das nadelförmige Xylosteïn der Beeren von *Lonicera Xylosteum* (Hübschmann).

P. Glycoside.

Glucoside, Saccharide.

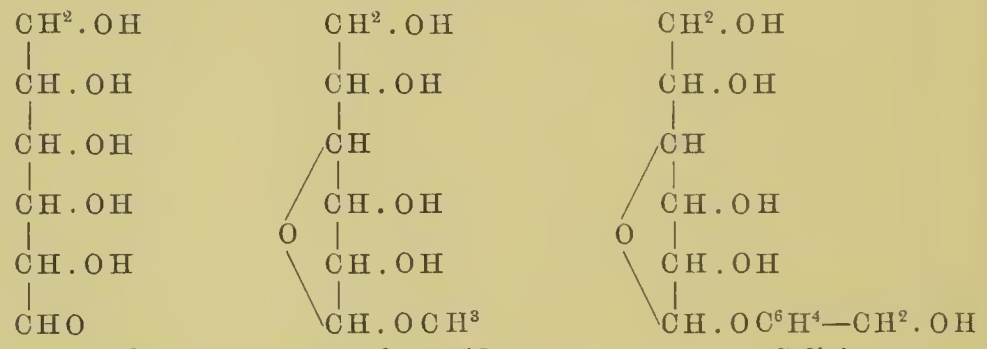
Mit dem Namen „Glycoside“ fasst man eine beträchtliche Zahl, besonders im Pflanzenreich fertig gebildet vorkommender Stoffe zusammen, welche die Eigenschaft besitzen, durch Einwirkung von verdünnten Säuren, von verdünnten Aetzalkalien, von geformten und un-

geformten Fermenten, bisweilen sogar schon beim Erhitzen mit Wasser, unter Aufnahme der Elemente des Wassers, durch Hydrolyse, in Traubenzucker (Glycose) oder eine dem Traubenzucker nahestehende Zuckerart und in ein oder mehrere andere einfacher oder complicirter zusammengesetzte Producte zu zerfallen, z. B.:

$$\underset{\text{Aesculin}}{C^{15}H^{16}O^{9}} + H^{2}O = \underset{\text{Traubenzucker}}{C^{6}H^{12}O^{6}} + \underset{\text{Aesculetin.}}{C^{9}H^{6}O^{4}}$$

$$\underset{\text{Amygdalin}}{C^{20}H^{27}NO^{11}} + 2H^{2}O = 2\,\underset{\text{Traubenzucker}}{C^{6}H^{12}O^{6}} + \underset{\text{Benzaldehyd-Cyanwasserstoff.}}{(C^{7}H^{6}O + HCN)}$$

Die grosse Mehrzahl der Glycoside enthält als Elementarbestandtheile nur Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff, nur wenige enthalten auch Stickstoff (Amygdalin, Solanin) und nur vereinzelte Schwefel (Myronsäure, Sinalbin). Ihrer chemischen Natur nach sind die Glycoside aufzufassen als ätherartige Verbindungen des Traubenzuckers oder der bei ihrer Spaltung auftretenden Zuckerart. Der Traubenzucker ist daher in denselben als solcher nicht präexistirend vorhanden, sondern wird erst bei der Spaltung durch Aufnahme der Elemente des Wassers gebildet. Da die Glycoside, abweichend von dem Traubenzucker, nicht direct mit Phenylhydrazin in Reaction treten, so können dieselben die dem Traubenzucker eigenthümliche Aldehydgruppe nicht enthalten. Sie dürften sich daher in ihrer Constitution dem Rohrzucker (s. S. 930), sowie den einfachsten künstlichen Glycosiden, dem Methyl- und Aethylglycosid (s. S. 885), zur Seite stellen:



Traubenzucker — Methyl-Glycosid — Salicin.

Die bei der Zerlegung der naturellen Glycoside neben Glycose entstehenden Spaltungsproducte sind meist Hydroxylverbindungen (Phenole, Alkohole, Aldehyde, Säuren) der Fettkörpergruppe oder der Reihe der aromatischen Verbindungen. Die Constitution letzterer Producte ist bisher nur in verhältnissmässig wenigen Fällen vollständig klargelegt, es ist daher auch die künstliche Darstellung von naturellen Glycosiden aus Glycose und den betreffenden weiteren Spaltungsproducten bis jetzt nur in vereinzelten Fällen (Methylarbutin, Helicin, siehe dort) gelungen.

Darstellung der Glycoside. Die Darstellung der Glycoside ist je nach der Natur derselben eine sehr verschiedene. Nicht selten ist dieselbe mit erheblichen Schwierigkeiten verknüpft. Meist werden die wässerigen oder alkoholischen Auszüge der betreffenden Vegetabilien durch Zusatz von

neutralem Bleiacetat von Gerbstoffen, Pflanzensäuren etc. befreit und wird das Filtrat alsdann, nach Entfernung des Bleiüberschusses durch Schwefelwasserstoff, Natriumsulfat oder Natriumphosphat, entweder direct zur Krystallisation eingedampft oder das Glycosid mit Gerbsäure (s. Adonidin) oder mit Basisch-Bleiacetat (s. Daphnin) gefällt. In manchen Fällen kann auch die Dialyse zur weiteren Reinigung der mit Bleiacetat etc. behandelten Pflanzenauszüge Verwendung finden. Selten genügt es, die betreffenden Pflanzentheile nur mit Wasser, Alkohol oder Aether zu extrahiren und diese Auszüge zur Krystallisation einzudampfen. Enthalten die Pflanzen neben dem Glycosid ein glycosidspaltendes Ferment, so ist bei der Darstellung des Glycosides auf eine vorherige Beseitigung dieses Fermentes Bedacht zu nehmen. (Vergl. Amygdalin, Sinigrin.)

Die Glycoside sind feste, nicht flüchtige, meist krystallisirbare Verbindungen, welche gewöhnlich in Wasser und in Alkohol mit neutraler Reaction löslich sind. Gegen Agentien zeigen sie ein sehr verschiedenes Verhalten. Obschon im Allgemeinen sich die Spaltung derselben in Glycose etc. mit grosser Leichtigkeit vollzieht, so sind doch einige Glycoside bekannt (z. B. Saponin), wo verdünnte Schwefelsäure, selbst nach mehrtägigem Erwärmen, dieselbe nur in unvollständiger Weise bewirkt. Bei der Spaltung der Glycoside durch Fermente ist es bemerkenswerth, dass die einzelnen Fermente nur ganz bestimmte Glycoside in ihre Bestandtheile zu zerlegen vermögen. Emulsin spaltet z. B. das Amygdalin, das Salicin, das Aesculin, das Coniferin etc., nicht dagegen das Sinigrin; Hefeenzym spaltet aus Amygdalin, unter Bildung von Amygdonitrilglycosid (s. dort), nur ein Molecül Traubenzucker ab, Emulsin dagegen bewirkt vollständige Zerlegung (s. oben). Aehnliche partielle Spaltungen vollziehen sich vielleicht schon zum Theil im pflanzlichen Organismus, bezw. bei der Isolirung der Glycoside daraus, so dass die aus pflanzlichem Material dargestellten Glycoside bisweilen nicht die primären, sondern erst die secundären Producte sind. Durch Erhitzen auf 200° C. und darüber werden viele Glycoside in ihre Componenten zerlegt, wobei jedoch nicht Glycose, sondern das Zersetzungsproduct derselben, Glycosan (s. S. 884), gebildet wird. Fehling'sche Kupferlösung und ammoniakalische Silberlösung werden erst in der Wärme von der Mehrzahl der Glycoside reducirt. Erwärmt man dieselben ferner mit verdünnter Gallenlösung und etwas concentrirter Schwefelsäure auf 70° C., so tritt bei den Glycose liefernden Glycosiden eine Rothfärbung ein (vergl. Gallensäuren).

In naher Beziehung zu den Glycosiden stehen die sogenannten Phloroglucide, Verbindungen, welche bei der Einwirkung von Säuren oder Aetzalkalien gespalten werden in Phloroglucin: $C^6H^3(OH)^3$, und in einfachere Producte (z. B. Phloretin). Als Pentoside oder Rhamnoside fasst man glycosidartige Verbindungen (z. B. Quercitrin, Hesperidin, Naringin) zusammen, die bei ihrer Spaltung eine Pentose, z. B. Isodulcit (s. S. 281), liefern.

Acorin, Kalmusbitterstoff. Die bisher über das Acorin vorliegenden Angaben sind sehr widersprechender Natur. Nach Thoms kommt

dem Acorin die Formel $C^{36}H^{60}O^6$ zu; durch verdünnte Säuren, Alkalien und Fermente soll es in Glycose und ein Terpen: $C^{10}H^{16}$, gespalten werden:

$$C^{36}H^{60}O^6 = 3\,C^{10}H^{16} + C^6H^{12}O^6.$$

Das Acorin soll durch Sauerstoffaufnahme leicht in ein amorphes Harz, das Acoretin: $C^{36}H^{58}O^7$, verwandelt werden, welches durch Natriumamalgam wieder in Acorin übergeht. Nach Geuther ist das Acorin von Thoms ein Gemenge aus ätherischem Oel, einer amorphen Säure: $C^{11}H^{16}O^4$ oder $C^{11}H^{18}O^4$, und einem stickstoffhaltigen Bitterstoff: $C^{40}H^{67}NO^7$, der keinen Glycosidcharakter trägt.

Zur Darstellung des Acorins wird frische, ungeschälte Kalmuswurzel bei 20° C. zwei Tage lang mit der fünffachen Menge Wasser digerirt, diese Operation, nach dem Abpressen des Auszuges, wiederholt und die filtrirten Auszüge zwei Tage lang mit ausgewaschener, frisch geglühter Thierkohle digerirt. Nach der vollständigen Entbitterung wird die Kohle gesammelt, mit Wasser ausgewaschen, getrocknet und mit Alkohol von 90 Proc. ausgekocht. Nach dem Abdestilliren des Alkohols wird der harzige Rückstand mit Aether ausgezogen und die erzielte Lösung dann verdunstet. Auf diese Weise resultirt das Acorin als ein dicker, honiggelber, schwach aromatisch riechender und stark bitter schmeckender Balsam von neutraler Reaction (Thoms).

Das sogenannte Calamin der Kalmuswurzel ist identisch mit Cholin (s. S. 710).

Adonidin ist der dem Digitalin ähnlich wirkende Bestandtheil des Krauts von *Adonis vernalis* und vielleicht noch anderer, damit verwandter Adonisarten. Zur Darstellung desselben wird die zerkleinerte Pflanze mit Alkohol extrahirt, der Auszug mit Basisch-Bleiacetat gefällt, das Filtrat durch verdünnte Schwefelsäure oder durch Natriumsulfat im geringen Ueberschuss entbleit, hierauf eingedampft und das Adonidin aus der filtrirten, wässerigen Flüssigkeit durch Gerbsäure und wenig Ammoniak abgeschieden. Das mit Wasser ausgewaschene Adonidintannat wird mit Zinkoxyd und Alkohol in der Wärme zerlegt. Das nach dem Verdunsten des Alkohols verbleibende rohe Adonidin ist durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Aether-Alkohol zu reinigen. Das Adonidin bildet ein farb- und geruchloses, äusserst bitter schmeckendes, krystallinisches Pulver, welches wenig löslich in Wasser und Aether, leicht löslich in Alkohol ist. Seiner chemischen Natur nach ist das Adonidin ein Glycosid. Das käufliche Adonidin sintert schon bei 100° C. unter Braunfärbung zusammen; bei höherer Temperatur entwickelt es sauer reagirende Dämpfe. Die wässerige Lösung wird durch Gerbsäure und durch Bleiessig, nicht durch Bleiacetat gefällt (Cervello).

Aus *Adonis aestivalis* ist von H. Kromer ein amorphes Adonidin: $C^{25}H^{40}O^{10}$, durch fractionirte Fällung der alkoholischen Lösung mit Aether dargestellt (0,216 Proc.). Dasselbe ist ein blassgelbes Pulver von stark bitterem Geschmack, welches in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich ist. Sehr geringe Mengen von Mineralsäuren spalten schon das Adonidin in ein harzartiges Product und in einen zuckerartigen, Fehling'sche Lösung reducirenden Körper. Eisenhaltige Schwefelsäure (s. Digitoxin) färbt das Adonidin zunächst grün, dann blau und schliesslich braun.

Aus *Adonis amurensis* isolirte Tahara ein dem Adonidin ähnliches Glycosid, das Adonin: $C^{24}H^{40}O^9$.

Aesculin: $C^{15}H^{16}O^9 + 1^1/_2\,H^2O$ (Aesculinsäure, Bicolorin, Polychrom, Enallachrom, Schillerstoff), findet sich in der Rinde von *Aesculus Hippocastanum* (Minor, Trommsdorff, Rochleder, Zwenger u. A.). Ob das

Aesculin auch noch in anderen Pflanzen vorkommt, ist zunächst noch zweifelhaft. Zur Darstellung desselben kocht man die im März gesammelte Kastanienrinde mit Wasser aus, fällt den Auszug mit Bleiacetat, befreit die von dem entstandenen Niederschlag abfiltrirte Flüssigkeit durch Schwefelwasserstoff vom Bleiüberschuss, dampft das abermals filtrirte Liquidum zum dünnen Syrup ein und überlässt letzteren der Krystallisation. Der nach einigen Tagen gebildete Krystallbrei ist alsdann, nach dem Anrühren mit etwas kaltem Wasser, abzupressen und der Rückstand zunächst aus siedendem Alkohol und schliesslich aus kochendem Wasser umzukrystallisiren. Das Aesculin bildet weisse, strahlig gruppirte, atlasglänzende, geruchlose Nadeln von schwach bitterem Geschmack und von saurer Reaction. Bei 120 bis 130° C. verliert es sein Krystallwasser, um bei 160° C. zu schmelzen und bei 230° C. sich in Aesculetin und Glycosan zu spalten. Es löst sich in etwa 600 Thln. kalten und 12,5 Thln. siedenden Wassers, sowie in 100 Thln. kalten und 24 Thln. kochenden Alkohols. In Aether ist es wenig löslich. Die wässerige Lösung des Aesculins zeigt noch in sehr starker Verdünnung im auffallenden Licht eine stark blaue Fluorescenz, welche auf Zusatz von Säuren verschwindet, durch Aetzalkalien aber wieder hervorgerufen wird. Die wässerige Lösung wird durch Bleiessig gefällt; Fehling'sche Kupferlösung wird nach längerem Kochen reducirt. Beim Schütteln mit wenig Salpetersäure entsteht eine gelbe Lösung, die auf Zusatz von Ammoniak tief blutrothe Färbung annimmt (Sonnenschein). Löst man etwas Aesculin in etwa vier Tropfen concentrirter Schwefelsäure und fügt nach und nach etwas Natriumhypochloritlösung zu, so tritt eine intensiv violette Färbung auf. Chlorwasser färbt die wässerige Aesculinlösung rosa. Brom führt das Aesculin in essigsaurer Lösung in krystallisirbares, bei 194° C. schmelzendes Dibromäsculin: $C^{15}H^{14}Br^2O^9$, über. Natriumamalgam erzeugt amorphes, leicht lösliches Hydräsculin. Beim Erwärmen mit verdünnten Mineralsäuren oder bei Einwirkung von Emulsin zerfällt es in Glycose und Aesculetin: $C^9H^6O^4 + H^2O$:

$$C^{15}H^{16}O^9 + H^2O = C^6H^{12}O^6 + C^9H^6O^4.$$

Zur Reinigung löst man das Aesculetin in heissem Alkohol, fällt die Lösung mit Bleiacetat, wäscht das Aesculetinblei mit Alkohol und mit heissem Wasser, suspendirt es in siedendem Wasser, zerlegt es mit H^2S und filtrirt siedend heiss.

Das Aesculetin: $C^9H^6O^4 + H^2O$, welches in den Samen von *Euphorbia lathyris* (Tahara), sowie in geringer Menge auch in der Kastanienrinde (Rochleder) vorkommt, wird synthetisch, entsprechend dem Daphnetin (s. dort), durch Erhitzen von Oxyhydrochinon mit Aepfelsäure und Schwefelsäure erhalten (Will). Es krystallisirt in feinen, glänzenden, bitter schmeckenden, oberhalb 270° C. schmelzenden Nadeln, welche wenig löslich in kaltem, leichter in kochendem Wasser, leicht löslich in heissem Alkohol, fast unlöslich in Aether sind. In Aetzalkalien ist es leicht mit gelber Farbe löslich. Seine wässerige Lösung fluorescirt nur sehr wenig; Eisenchlorid färbt dieselbe grün. In der Wärme reducirt es Fehling'sche Kupferlösung und Silberlösung. Salpetersäure führt es in Oxalsäure, kochendes Barytwasser in Aesculetinsäure: $C^9H^8O^5 + 2H^2O$, kochende Kalilauge in krystallinische Aescioxalsäure: $C^7H^6O^4$, Natriumamalgam (in einer Kohlensäureatmosphäre) in amorphes Aescorcin: $C^9H^8O^4$, siedende Alkalidisulfitlösung in Paraäsculetin: $C^9H^6O^4 + 2^1/_2 H^2O$, über. Letzteres bildet undeutliche, stark reducirend wirkende Krystalle, die leicht löslich in Wasser sind. Ammoniak löst es mit rother, allmählich in Blau übergehender Farbe (Rochleder).

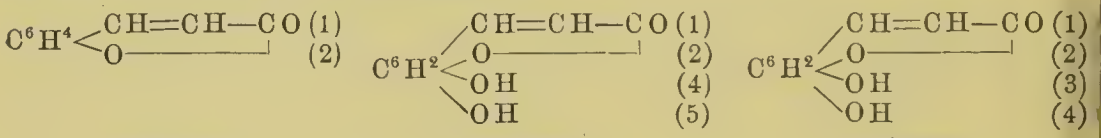
Das Aescorcin: $C^9H^8O^4$, ist ein weisser, pulveriger, in neutralen und

sauren Flüssigkeiten kaum, in Alkalien dagegen leicht mit grüner, an der Luft in Roth übergehender Farbe löslicher Körper. In Berührung mit Ammoniak geht das Aescorcin rasch in rothes Aescorceïn: $C^9H^7NO^5$ (?), über.

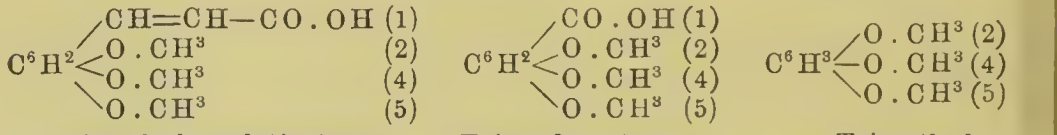
Wird Aesculetin (1 Mol.) mit Jodmethyl (2 Mol.), festem Kalihydrat (2 Mol.) und etwas Methylalkohol am Rückflusskühler bis zur neutralen Reaction gekocht, der Methylalkohol abdestillirt und das Reactionsproduct mit Wasser und Salzsäure versetzt, so scheidet sich α-Methyläsculetin: $C^9H^5O^3(O.CH^3)$, aus, während Dimethyläsculetin: $C^9H^4O^2(O.CH^3)^2$, in den Mutterlaugen verbleibt und auf Zusatz von Ammoniak gewonnen werden kann. α-Methyläsculetin bildet glänzende, bei 184° C. schmelzende Nadeln, die fast unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und Aetzalkalien sind. Die wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt. Dimethyläsculetin bildet, aus Wasser krystallisirt, glänzende, bei 144° C. schmelzende Nadeln, die leicht löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in kalten, verdünnten Aetzalkalien sind. Wird Dimethyläsculetin (1 Mol.) mit Aetznatron (2 Mol.), Jodmethyl (2 Mol.) und Methylalkohol drei Stunden lang auf 100° C. erhitzt, so entsteht der Methyläther der Trimethyläsculetinsäure, aus dem sich die Trimethyläsculetinsäure: $C^9H^5(CH^3)^3O^5$, leicht durch Verseifung mit Kalihydrat erhalten lässt. Letztere bildet nadelförmige, bei 168° C. schmelzende Krystalle, die schwer löslich in kaltem, leichter löslich in heissem Wasser sind. Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat geht die Trimethyläsculetinsäure in Trimethoxybenzoësäure: $C^6H^2(O.CH^3)^3—CO.OH$, über, die durch Erhitzen mit Aetzkalk in Trimethyl-Oxyhydrochinon: $C^6H^3(O.CH^3)^3$, verwandelt wird (Will).

α-Aethyläsculetin: $C^9H^5(C^2H^5)O^4$, und Diäthyläsculetin: $C^9H^4(C^2H^5)^2O^4$, werden entsprechend den Methylverbindungen dargestellt. Glänzende Krystalle, die bei 143° C., bezüglich bei 109° C. schmelzen. Die alkoholischen Lösungen fluoresciren blau.

Das Aesculetin ist ebenso wie das damit isomere Daphnetin (s. dort) als ein Dioxycumarin aufzufassen:



Cumarin Aesculetin Daphnetin



Trimethyläsculetinsäure Trimethoxybenzoësäure Trimethyl-Oxyhydrochinon.

Methyläsculin: $C^{15}H^{15}(CH^3)O^9$ (?), scheint in der Wurzel von *Scopolia japonica, Sc. atropoïdes*, in dem Kraut, den Früchten und den Wurzeln von *Atropa Belladonna*, sowie in vielen anderen Solanaceen enthalten zu sein. Es bildet weisse, nadelförmige Krystalle, welche sich mässig in kaltem, leicht in warmem Wasser und in Alkohol lösen. Es schmilzt bei 218° C. Durch verdünnte Säuren wird es in Traubenzucker und in β-Methyläsculetin: $C^9H^5(CH^3)O^4$, gespalten (E. Schmidt).

β-Methyläsculetin: $C^9H^5(CH^3)O^4$, Scopoletin, Chrysatropasäure, Schillerstoff, findet sich in der Wurzel von *Gelsemium sempervirens* (Gelseminsäure), sowie anscheinend als Spaltungsproduct des Methyläsculins, in der Wurzel von *Scopolia japonica, Sc. atropoïdes* und anderer Scopoliaarten, in allen Theilen der Belladonna, sowie in vielen anderen Solanaceen

(E. Schmidt). Das β-Methyläsculetin bedingt die Fluorescenz der wässerigen und alkoholischen Auszüge obiger Pflanzen. Dasselbe bildet glänzende, blassgelbliche, bei 198 bis 199° C. schmelzende Nadeln, welche schwer in kaltem Wasser und in Aether, etwas leichter in siedendem Wasser, leicht in heissem Alkohol und in Chloroform löslich sind. Die wässerige und die alkoholische Lösung zeigen, namentlich auf Zusatz von wenig Alkali, eine schön blaue Fluorescenz. Alkalische Kupfer- und Silberlösung werden durch β-Methyläsculetin in der Wärme stark reducirt. Goldchlorid ruft in der wässerigen Lösung zunächst eine kobaltblaue Färbung hervor; allmählich tritt Reduction ein. Eisenchlorid färbt die wässerige Lösung schön grün, Kaliumpermanganat dunkelgrün; auf Zusatz von einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure geht letztere Färbung in Indigblau über. Durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure geht das β-Methyläsculetin in Aesculetin und CH^3J über.

Aesculetinhydrat: $4\,C^9H^6O^4 + H^2O$, ist ebenfalls in geringer Menge in der Kastanienrinde enthalten. Es bildet kleine, weisse, sublimirbare, bei 250° C. schmelzende Körner (Rochleder).

Das Argyrescin: $C^{27}H^{42}O^{12}$, und dessen Spaltungsproducte: das Argyrescetin: $C^{21}H^{30}O^6$, die Propäscinsäure: $C^{51}H^{82}O^{24}$, die Aescinsäure: $C^{24}H^{40}O^{12}$, und deren Spaltungsproducte: das Telaescin: $C^{18}H^{30}O^7$, und das Aescigenin: $C^{12}H^{20}O^2$, sowie das Aphrodaescin: $C^{52}H^{82}O^{23}$, glycosidartige Körper, welche sich nach Rochleder in den Kotyledonen der reifen Kastanien finden, sind bisher nur wenig charakterisirt. Das Gleiche gilt von der Capsulaescinsäure: $C^{13}H^{12}O^8$, welche in den Fruchtschalen der Kastanie enthalten ist.

Amygdalin: $C^{20}H^{27}NO^{11} + 3\,H^2O$, von Robiquet und Boutron 1830 entdeckt und von Liebig und Wöhler 1837 zuerst untersucht, kommt besonders in den bitteren Mandeln (2,5 bis 3,5 Proc.), sowie in den Kernen der Pfirsichen (2 bis 3 Proc.), Aprikosen, Pflaumen (1 Proc.), Kirschen (0,82 Proc.), Aepfel (0,6 Proc.), Birnen und der Lorbeerkirsche (*Prunus laurocerasus*) vor (Lehmann). Es findet sich ferner in den Fruchtbeeren, der Rinde, den Blüthen und Blättern von *Prunus Padus* (Riegel), sowie in den jungen Trieben, Blättern, Blüthen etc. zahlreicher Pflanzen aus der Familie der Pomaceen, der Sorbusarten, der Amygdaleen und der strauchartigen Spiraeaceen. Aus manchen Pflanzentheilen konnte bisher das Amygdalin nicht im krystallisirten Zustande, sondern nur als eine amorphe, gummiartige Masse — amorphes Amygdalin, Laurocerasin (vergl. S. 731) — erhalten werden, so z. B. aus den Kernen von *Prunus avium*, den Blättern von *Prunus lauro-cerasus* und von *Gymnema latifolium* (einer indischen Asclepiadee), der Rinde von *Prunus Padus*, von *Prunus serotina*, von *Rhamnus Frangula*, von *Pygium parviflorum* und *P. latifolium* etc. (Wicke, Winckler, Lehmann, Greshoff u. A.). Zur Darstellung des Amygdalins werden die von fettem Oel durch kaltes Auspressen möglichst befreiten bitteren Mandeln zur Beseitigung des Emulsins zweimal mit Alkohol von 95 Proc. ausgekocht, die Auszüge nach vollständiger Klärung filtrirt, durch Destillation von fünf Sechstel des Alkohols befreit und der Rückstand mit $^1/_2$ Vol. Aether gemischt. Das beim Stehen krystallinisch ausgeschiedene Amygdalin wird alsdann gesammelt, gepresst, mit Aether gewaschen und endlich aus kochendem Alkohol umkrystallisirt. Das Amygdalin krystallisirt aus starkem Alkohol in wasserfreien, glänzenden, weissen Blättchen, aus wässeriger Lösung scheidet es sich in durchsichtigen, prismatischen, 3 Mol. Wasser enthaltenden Krystallen ab. Die Krystalle sind geruchlos, schmecken schwach bitter und zeigen neutrale Reaction. Das Amygdalin löst sich in 12 Thln. kalten und

in jeder Menge kochenden Wassers, sowie in 904 Thln. kalten und in 11 Thln. siedenden Alkohols von 95 Proc. In Aether ist es unlöslich. Seine Lösungen drehen den polarisirten Lichtstrahl nach links. Bei 110 bis 120° C. wird es wasserfrei, bei 160° C. beginnt es sich zu bräunen und schmilzt unter Zersetzung gegen 200° C. In Berührung mit Wasser und einer geringen Menge Emulsin oder beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure zerfällt es in Glycose und in Benzaldehyd-Cyanwasserstoff (s. S. 725). Von concentrirter Schwefelsäure wird es mit blass violettrother Farbe gelöst. Beim Erwärmen desselben mit Braunstein und verdünnter Schwefelsäure entwickelt sich Kohlensäure und wird Ammoniak, Benzaldehyd und Benzoësäure gebildet. Kaliumpermanganatlösung erzeugt Benzoësäure und Cyansäure. Dampft man das Amygdalin mit concentrirter Salzsäure im Wasserbade bis zum Syrup ein, so entzieht Aether dem durch Humuskörper schwarz gefärbten Rückstande Mandelsäure: $C^8H^8O^3$ (s. S. 1080). Beim Kochen mit Kalilauge oder Barytwasser wird das Amygdalin unter Entwickelung von Ammoniak in die schwer krystallisirbare Amygdalinsäure: $C^{20}H^{28}O^{13}$, verwandelt:

$$C^{20}H^{27}NO^{11} + 2H^2O = NH^3 + C^{20}H^{28}O^{13}.$$

Wird das Amygdalin, welches ein Abkömmling der Maltose zu sein scheint, mit dem bei 35° C. bereiteten wässerigen Auszug getrockneter Brauereihefe sieben Tage lang auf 35° C. erwärmt, so spaltet sich 1 Mol. Traubenzucker daraus ab und resultirt das Amygdonitrilglycosid: $C^6H^5.CH<^{CN}_{O.C^6H^{11}O^5}$. Letzteres bildet feine, lange, bei 148° C. schmelzende Nadeln, welche in kaltem Wasser, Alkohol und Aceton leicht löslich sind. Die wässerige Lösung ist linksdrehend; dieselbe wirkt nicht reducirend auf Fehling'sche Kupferlösung ein. Durch Emulsin wird das Amygdonitrilglycosid in Benzaldehyd-Cyanwasserstoff und Traubenzucker gespalten (E. Fischer).

Durch Einwirkung von Zink und Salzsäure auf wässerige Amygdalinlösung oder auf starkes Bittermandel- oder Kirschlorbeerwasser wird das Chlorhydrat des Phenyläthylamins: $C^6H^5.C^2H^4.NH^2$, HCl, gebildet, welches aus Alkohol in glänzenden, bei 217° C. schmelzenden Blättern krystallisirt (Fileti). Da ein Gemenge von Benzaldehyd und Cyanwasserstoff unter den gleichen Bedingungen nur Methylamin und kein Phenyläthylamin bildet, so folgt hieraus, dass im normalen Bittermandel- und Kirschlorbeerwasser kein Gemenge, sondern eine Verbindung von Benzaldehyd und Cyanwasserstoff:

$$[C^7H^6O + HCN] \text{ oder } C^6H^5—CH<^{OH}_{CN},$$

enthalten ist. In dem frisch destillirten Bittermandelwasser scheint allerdings nur eine relativ geringe Menge dieser Verbindung vorhanden zu sein, wenigstens liefert Silbernitrat direct damit eine starke Fällung von Cyansilber. Indessen schon nach kurzer Zeit wird der anscheinend bei der Destillation in seine Componenten zerlegte Benzaldehyd-Cyanwasserstoff zum überwiegend grössten Theil regenerirt.

Hydroxylamin führt das Amygdalin in krystallinisches, in Wasser leicht lösliches Amygdalinamidoxim: $C^6H^5.CH<^{C(N.OH)NH^2}_{C^{12}H^{21}O^{10}} + 3H^2O$, über (H. Schiff).

Apiin: $C^{27}H^{30}O^{15} + H^2O$, von Braconnot, v. Planta und Wallace entdeckt, ist im Petersiliensamen, in dem vor der Blüthe gesammelten Petersilienkraut, sowie in geringerer Menge in den Blättern und Stengeln des Sellerie enthalten. Dasselbe wird gewonnen, indem man Petersilienkraut wiederholt mit Wasser auskocht, die Auszüge heiss colirt, die beim Erkalten

sich abscheidende Gallerte sammelt, mit kaltem Wasser wäscht und trocknet. Die trockne Masse wird hierauf wiederholt mit Alkohol ausgekocht und die mit einander gemischten alkoholischen Lösungen werden mit viel Wasser versetzt, wodurch sich wieder eine Gallerte abscheidet. Letztere Operationen sind so lange zu wiederholen, bis das von der Gallerte abfliessende Wasser farblos und die Gallerte selbst heller gefärbt erscheint. Hierauf wird die Gallerte in heissem Alkohol gelöst, die filtrirte Lösung stark concentrirt und der Rückstand bis zum Erkalten beständig umgerührt. Die ausgeschiedenen Krystalle filtrirt man alsdann ab, ehe die Ausscheidung von Gallerte beginnt, und wäscht sie mit heissem Wasser, welches die Gallerte leicht löst, nach (Lindenborn, Vongerichten). Das Apiin bildet feine, weisse, geruch- und geschmacklose, bei 228° C. schmelzende Nadeln, welche wenig in kaltem, leicht in heissem Wasser und in heissem Alkohol löslich sind. In Aether ist es unlöslich. Aus seiner wässerigen oder alkoholischen Lösung scheidet es sich beim ruhigen Stehen als dicke Gallerte ab. Seine Lösungen sind stark rechtsdrehend. Die wässerige Lösung giebt mit Eisenchlorid eine braunrothe, mit Eisenvitriol eine blutrothe Färbung. Beim Erwärmen mit verdünnter Salpetersäure wird Apiin in Nitroapigetrin: $C^{21}H^{21}(NO^2)O^{11}$, ein gelbes, schwer lösliches, krystallinisches Pulver verwandelt. Dasselbe ist die Nitroverbindung des Apigetrins, eines Glycosides, welches sich von dem Apiin dadurch unterscheidet, dass es nur noch eine Glycosegruppe enthält (A. G. Perkin). Beim Kochen mit verdünnter Salzsäure wird das Apiin in Glycose und Apigenin: $C^{15}H^{10}O^5$, gespalten:

$$C^{27}H^{30}O^{15} + 2H^2O = 2C^6H^{12}O^6 + C^{15}H^{10}O^5.$$

Das Apigenin, Trioxyflavon (s. S. 1659), Oxychrysin, bildet hellgelbe, bei 292 bis 295° C. unter theilweiser Zersetzung sublimirbare Nadeln, welche leicht löslich in Alkohol, schwer löslich in heissem Wasser, unlöslich in Aether sind. Beim Schmelzen mit Kalihydrat liefert es Phloroglucin, Para-Oxybenzoësäure und etwas Ameisensäure und Oxalsäure. Beim Kochen mit starker Kalilauge liefert Apigenin Phloroglucin und Para-Oxyacetophenon: $HO.C^6H^4—CO—CH^3$.

Synthetisch ist das Apigenin erhalten durch 12stündiges Erhitzen von Anissäuremethyläther: $CH^3O.C^6H^4—CO.OCH^3$, und Trimethylphloroglucin-Acetophenon: $(CH^3O)^3C^6H^2—CO—CH^3$, mit Natrium auf 120° C. und Kochen des hierbei gebildeten Productes $(CH^3O)^3C^6H^2—CO—CH^2—CO.C^6H^4.OCH^3$ mit starker Jodwasserstoffsäure (Kostanecki).

Oxyapiinmethyläther: $C^{28}H^{32}O^{16} + H^2O$ oder $C^{27}H^{28}O^{14}(OH)(O.CH^3) + H^2O$, findet sich in dem aus Petersilienkraut dargestellten Rohapiin. Dieses Glycosid ist bisher nicht im reinen Zustande bekannt, ist jedoch dem Apiin sehr ähnlich. Beim Kochen mit Salzsäure liefert es Glycose und Luteolin-Methyläther: $C^{15}H^9O^5.OCH^3$, der in gelben, bei 250° C. schmelzenden Nadeln krystallisirt (Vongerichten).

Aus den bei 277 bis 283° C. siedenden Antheilen des Petersilienöles erhielten Bignami und Testoni durch Oxydation mit Kaliumpermanganat Myristicinsäure: $C^9H^8O^5$ (s. S. 1199), Tetramethyl-Apianolcarbonsäure: $C^6H(O.CH^3)^4—CO.OH$, weisse, bei 87° C. schmelzende Nadeln bildend, und Trimethylgallussäure (s. Iridin).

Apiol: $C^{12}H^{14}O^4$ (Petersiliencampher, s. S. 1211), welches in dem Samen der Petersilie neben Apiin und ätherischem Oel enthalten ist, wird aus denselben durch Extraction mit Alkohol, Abdestilliren des Alkohols von den erhaltenen Auszügen und Behandeln des Destillationsrückstandes mit Aether gewonnen. Hierbei bleibt das Apiin ungelöst zurück, während das Apiol in

Lösung geht und beim freiwilligen Verdunsten sich in Krystallen ausscheidet. Das Apiol bildet lange, weisse, spröde Nadeln von schwachem Petersiliengeruch. Es schmilzt bei 30° C. und siedet gegen 300° C. Das geschmolzene Apiol bleibt lange Zeit flüssig. In Wasser ist es unlöslich, leicht löslich in Alkohol und Aether. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit blutrother Farbe. Wird die verdünnt alkoholische Lösung des Apiols mit Chlorwasser bis zur Trübung und dann mit einigen Tropfen Salmiakgeist versetzt, so tritt eine intensive, jedoch bald verschwindende Rothfärbung ein (Jorissen). Salpetersäure verwandelt es in Oxalsäure. Kaliumdichromat und Schwefelsäure führen das Apiol in Apiolaldehyd: $C^{10}H^{10}O^5$, über: farblose, bei 102° C. schmelzende, mit $NaHSO^3$ und mit Hydroxylamin verbindbare Nadeln. Durch Kaliumpermanganat wird das Apiol in Apiolsäure: $C^{10}H^{10}O^6$, und in eine Verbindung $C^{12}H^{16}O^6$ übergeführt. Die Apiolsäure bildet farblose, bei 175° C. schmelzende, in Wasser sehr schwer lösliche Nadeln, die bei fünfstündigem Erhitzen mit der 15fachen Menge verdünnter Schwefelsäure (1:3) auf 130 bis 140° C. in CO^2 und Apion: $C^9H^{10}O^4$, gespalten werden. Letzteres bildet Nadeln, die bei 70° C. schmelzen und mit Wasserdämpfen flüchtig sind. In Wasser ist das Apion unlöslich. Die Verbindung $C^{12}H^{16}O^6$, welche neben Apiolsäure (s. oben) gebildet wird, krystallisirt in Blättchen, die schwer löslich in Aether, leichter löslich in heissem Wasser und in Alkohol sind. In Aetzalkalien ist dieselbe unlöslich. Schmelzp. 122° C.

Wird die Apiolsäure mit alkoholischer Kalilauge auf 180° C. erhitzt, so geht sie in das zweiatomige Phenol: $C^6H^2(O.CH^3)^2(OH)^2$, über. Letzteres ist als der Dimethyläther eines vieratomigen Phenols, des Apianols: $C^6H^2(OH)^4$ (1:2:3:4), zu betrachten. Das Dimethylapianol schmilzt bei 105 bis 106° C. und siedet bei 298° C. Eisenchlorid färbt die wässerige Lösung desselben zunächst violettschwarz, dann braunschwarz. Durch Methylirung kann das Dimethylapianol in das bei 89° C. schmelzende Tetramethylapianol: $C^6H^2(O.CH^3)^4$, verwandelt werden (Ciamician, Silber).

Wird Apiol 10 bis 15 Stunden lang mit der zweifachen Menge KOH und der zehnfachen Menge Alkohol gekocht, so geht es in Isoapiol: $C^{12}H^{14}O^4$, über. Letzteres bildet quadratische Tafeln, die bei 55 bis 56° C. schmelzen. In Wasser ist das Isoapiol unlöslich, ebenso in Aetzalkalien; in Aether und heissem Alkohol ist es leicht löslich. Gegen Oxydationsmittel verhält es sich ähnlich wie das Apiol. Natrium führt das Isoapiol in alkoholischer Lösung in Dihydroisoapiol: $C^{12}H^{16}O^4$, welches bei 35° C. schmilzt und bei 292° C. siedet, über (Angeli). Dem Apiol und dem Isoapiol kommen die folgenden Constitutionsformeln zu:

$$C^6H\begin{cases}O\\O\end{cases}>CH^2$$
$$(O.CH^3)^2$$
$$CH^2—CH=CH^2$$

Apiol

$$C^6H\begin{cases}O\\O\end{cases}>CH^2$$
$$(O.CH^3)^2$$
$$CH=CH—CH^3$$

Isoapiol.

Dill-Apiol: $C^{12}H^{14}O^4$, findet sich in den hochsiedenden Antheilen des aus ostindischen Samen bereiteten Dillöls. Dasselbe bildet eine dicke, ölige, fast geruchlose Flüssigkeit, die bei 285° C. siedet. Gegen concentrirte Schwefelsäure verhält sich das Dill-Apiol wie gewöhnliches Apiol. Beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge geht es in das bei 44° C. schmelzende, in glänzenden Prismen krystallisirende Dill-Isoapiol: $C^{12}H^{14}O^4$, über. Das Dill-Apiol und das Dill-Isoapiol sind ähnlich constituirt wie das Apiol und Isoapiol, da sie sämmtlich dasselbe Tetramethylapianol (s. oben) liefern (Ciamician, Silber).

Arbutin: $C^{12}H^{16}O^7 + \frac{1}{2}H^2O$, kommt neben Methylarbutin: $C^{12}H^{15}(CH^3)O^7$, vielleicht auch damit verbunden, in den Blättern der Bären-

traube (*Arctostaphylos uva ursi*), des Wintergrüns (*Pyrola umbellata*), der *Chimophila maculata*, *Pyrola rotundifolia*, *P. chlorantha*, *P. elliptica* und vielleicht noch einiger anderer Ericaceen, sowie in den Blättern von *Vaccinium Vitis idaea* und *V. Myrtillus* (Vacciniin) vor (Kawalier, Zwenger, Himmelmann, Claasen, Hlasiwetz, Habermann, Schiff u. A.). Zur Darstellung des Arbutins versetzt man die wässerige Abkochung der Bärentraubenblätter mit Bleiessig, befreit das Filtrat durch Schwefelwasserstoff von Blei, dampft zur Krystallisation ein und reinigt die ausgeschiedenen Krystalle durch Umkrystallisiren aus kochendem Wasser unter Zusatz von etwas Thierkohle. Das Arbutin bildet lange, weisse, glänzende, bei 168° C. schmelzende, bitter schmeckende Nadeln, die leicht in kochendem Wasser und in Alkohol, wenig in Aether löslich sind. Seine wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid blau gefärbt. Beim Behandeln mit Emulsin oder beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure zerfällt es in Glycose und Hydrochinon: $C^6H^4(OH)^2$:

$$C^{12}H^{16}O^7 + H^2O = C^6H^{12}O^6 + C^6H^4(OH)^2.$$

Beim Kochen mit Braunstein und Schwefelsäure liefert es Chinon: $C^6H^4O^2$ (s. S. 1011) und Ameisensäure. Durch Eintragen in starke, mit Eis gekühlte Salpetersäure geht das Arbutin in Dinitroarbutin: $C^{12}H^{14}(NO^2)^2O^7$, über; lange, gelbe Nadeln.

Prüfung. Die Reinheit des zu arzneilichen Zwecken empfohlenen Arbutins ergiebt sich durch das Aeussere, die Flüchtigkeit und den Schmelzpunkt. Es sei klar und mit neutraler Reaction in Wasser löslich; es sei frei von Metallen (Blei).

Methylarbutin: $C^{12}H^{15}(CH^3)O^7$, ist als naturelles Product bisher nicht frei von Arbutin, dem es höchst ähnlich ist, erhalten. Durch Emulsin etc. wird es in Glycose und Methylhydrochinon: $C^6H^4\begin{cases}OH\\OCH^3\end{cases}$, gespalten. Durch Stehenlassen einer alkoholischen Lösung von Methylhydrochinonkalium: $C^6H^4\begin{cases}OK\\OCH^3\end{cases}$, und Acetochlorhydrose: $C^6H^7ClO^5(C^2H^3O)^4$ (durch Einwirkung von Glycose auf Acetylchlorid erhalten), wird ein Methylarbutin: $C^{12}H^{15}(CH^3)O^7 + {}^1/_2H^2O$, gebildet, welches in glänzenden, bei 168° C. schmelzenden Nadeln krystallisirt, deren Lösung durch Eisenchlorid nicht gebläut wird (Michael). Ein jenem Methylarbutin sehr ähnlicher, jedoch bei 175 bis 176° C. schmelzender Körper: $C^{12}H^{15}(CH^3)O^7$, wird gebildet beim Erhitzen gleicher Molecüle Arbutin, CH^3J und KOH, gelöst in Methylalkohol, am Rückflusskühler (Schiff).

Asebotoxin nennt Eykman ein amorphes, giftiges Glycosid, welches sich in den Blättern von *Andromeda japonica* findet. Zur Gewinnung desselben wird das wässerige, eingeengte Extract mit Chloroform ausgeschüttelt und die erzielte Lösung mit Petroleumäther gefällt. Farblose, glasartige Masse, die mässig in Wasser, leicht in Alkohol und in Chloroform löslich ist. Durch concentrirte Salzsäure wird das Asebotoxin blau, durch concentrirte Schwefelsäure roth gefärbt.

Aus obigem, durch Chloroform erschöpftem Extract kann, nach Fällung mit Bleiacetat, durch Eindampfen des durch H^2S wieder entbleiten Filtrats ein zweites Glycosid, das Asebotin: $C^{24}H^{28}O^{12}$, isolirt werden. Letzteres bildet farblose, bei 147,5° C. schmelzende Nadeln, die leicht in heissem Wasser und in Alkohol, schwer in Aether und in Chloroform löslich sind. Durch Erhitzen mit verdünnten Säuren zerfällt es in Traubenzucker und krystallisirbares Asebogenin: $C^{18}H^{18}O^7$.

Die als Aseboquercetin: $C^{24}H^{16}O^{11}$, Asebofuscin: $C^{18}H^{18}O^8$, und

Asebopurpurin bezeichneten Substanzen der Blätter der *Andromeda japonica* sind bisher wenig bekannt.

Baptisin: $C^{26}H^{32}O^{14} + 9\,H^2O$, findet sich neben Cytisin (s. S. 1465) — Baptitoxin — in der Wurzel von *Baptisia tinctoria* (Gorter). Zur Darstellung des Baptisins wird die zerkleinerte Wurzel mit Alkohol von 60 Proc. extrahirt, der Alkohol von den Auszügen abdestillirt, der Rückstand mit Soda alkalisch gemacht und zur Entfernung des Cytisins mit Chloroform ausgeschüttelt. Aus der ausgeschüttelten Flüssigkeit scheidet sich allmählich das Baptisin krystallinisch aus. Dasselbe ist nach dem Abpressen aus verdünntem Alkohol umzukrystallisiren.

Das Baptisin bildet dünne, weisse Nadeln, die wasserfrei bei 240° C. schmelzen. Es ist schwer löslich in Wasser und kaltem, verdünntem Alkohol. Linksdrehend. Vanadinschwefelsäure färbt sich zunächst violett, dann blau; jodsäurehaltige Schwefelsäure löst es mit violetter Farbe, die allmählich in Blaugrau, Blau, Grün und schliesslich Gelb übergeht. Durch verdünnte Schwefelsäure wird das Baptisin in Rhamnose: $C^6H^{12}O^5$, und Baptigenin: $C^{14}H^{12}O^6$, gespalten:

$$C^{26}H^{32}O^{14} + 3\,H^2O = 2\,C^6H^{12}O^5 + C^{14}H^{12}O^6.$$

Das Baptigenin: $C^{14}H^9O^3(OH)^3$, bildet, aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, feine weisse Nadeln, die sich bei 250° C. bräunen, ohne zu schmelzen. Gegen jodsäurehaltige Schwefelsäure verhält es sich wie das Baptisin. Salpetersäure von 1,5 spec. Gewicht erzeugt, neben anderen Verbindungen, Styphninsäure (siehe S. 1008). Beim Schmelzen mit Kalihydrat werden Brenzcatechin, Resorcin und Ameisensäure gebildet. Kochende Natronlauge von 5 Proc. führt das Baptigenin in Baptigenetin: $C^{12}H^{10}O^4$, über, welches aus verdünntem Alkohol in glänzenden, bei 148° C. schmelzenden Blättchen krystallisirt. $KMnO^4$ oxydirt das Baptigenin in alkalischer Lösung zu Piperonal (s. S. 1036) — Gorter —.

Pseudobaptisin: $C^{27}H^{30}O^{14}$, wurde von Gorter aus einem käuflichen Baptisin (Merck) isolirt. Dasselbe bildet feine, weisse, bei 247 bis 248° C. schmelzende Nadeln, die sich aus verdünntem Alkohol mit $7^1/_2$ oder 4 Mol. H^2O ausscheiden. Durch verdünnte Schwefelsäure wird es in Rhamnose, Traubenzucker und Pseudobaptigenin: $C^{15}H^{10}O^5$, gespalten. Letzteres ist ein weisses, krystallinisches Pulver, welches durch kochende Natronlauge in Baptigenetin (s. oben) verwandelt wird.

Bryonin: $C^{48}H^{80}O^{19}$ (Walz), das Glycosid der Wurzel von *Bryonia alba*, wird erhalten, indem man den wässerigen Auszug des alkoholischen Extracts der trockenen Wurzel mit Bleiessig ausfällt, das Filtrat, nach Abscheidung des Bleies durch Schwefelwasserstoff, mit Gerbsäure versetzt, aus dem hierdurch entstandenen Niederschlag die Gerbsäure durch Bleioxyd oder Zinkoxyd wieder abscheidet und das Filtrat verdampft. Nach Behandlung des Rückstandes mit Aether wird derselbe mit Alkohol extrahirt und die Lösung verdunstet. Zur weiteren Reinigung kann dieses Bryonin nochmals in wenig Alkohol gelöst und das Bryonin aus dieser Lösung alsdann mit Aether gefällt werden. Das Bryonin ist ein farbloser, zerreiblicher, amorpher, bitter schmeckender Körper, der leicht in Wasser und Alkohol, nicht in Aether löslich ist. Concentrirte Schwefelsäure löst das Bryonin mit schmutzig kirschrother, Vanadinschwefelsäure mit violetter Farbe. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure zerfällt es nach Angaben von Walz in Glycose und die amorphen Körper Bryoretin: $C^{21}H^{35}O^7$, und Hydrobryoretin: $C^{21}H^{37}O^8$ (?):

$$C^{48}H^{80}O^{19} + 2\,H^2O = C^6H^{12}O^6 + C^{21}H^{35}O^7 + C^{21}H^{37}O^8.$$

Nach Masson kommt dem Bryonin die Formel $C^{34}H^{50}O^{9}$ zu und zerfällt dasselbe beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in Traubenzucker und harzartiges Bryogenin: $C^{14}H^{20}O^{2}$:

$$C^{34}H^{50}O^{9} + H^{2}O = C^{6}H^{12}O^{6} + 2\,C^{14}H^{20}O^{2}.$$

Als Bryoresin bezeichnet Masson ein amorphes, rothbraunes Harz, welches neben Bryonin in der Bryonienwurzel enthalten ist.

Caïncin: $C^{40}H^{64}O^{18}$ (Caïncasäure, Caïncabitter), findet sich in der Wurzelrinde von *Chiococca racemosa*. Zur Darstellung desselben wird die Wurzelrinde mit Alkohol ausgekocht, das Filtrat mit alkoholischer Bleizuckerlösung ausgefällt und aus der abermals filtrirten Flüssigkeit das Caïncin durch Zusatz von Bleiessig abgeschieden. Letzterer Niederschlag wird alsdann in Wasser suspendirt, durch Schwefelwasserstoff zersetzt und das Filtrat zur Krystallisation eingedampft. Das Caïncin krystallisirt aus verdünntem Alkohol in feinen, weissen, geruchlosen Nadeln von hintennach bitterem und kratzendem Geschmack. In Wasser (1 : 600) und in Aether ist es schwer löslich, leicht löslich in kochendem Alkohol. Das Caïncin ist eine schwache Säure, deren Salze jedoch nicht krystallisirbar sind. Durch kochende, verdünnte Salzsäure wird es in Glycose und amorphe Chiococcasäure: $C^{28}H^{42}O^{7}$, gespalten, durch anhaltendes Kochen mit alkoholischer Salzsäure dagegen in Glycose und Caïncetin: $C^{22}H^{34}O^{3}$, welches sich in gallertartigen Massen abscheidet, zerlegt (Rochleder):

$$C^{40}H^{64}O^{18} + H^{2}O = 2\,C^{6}H^{12}O^{6} + C^{28}H^{42}O^{7},$$
$$C^{40}H^{64}O^{18} + 3\,H^{2}O = 3\,C^{6}H^{12}O^{6} + C^{22}H^{34}O^{3}.$$

Beim Schmelzen mit Kalihydrat zerfällt das Caïncetin in Buttersäure und amorphes Caïncigenin: $C^{14}H^{24}O^{2}$.

Die Cathartinsäure, zum Theil an Calcium und Magnesium gebunden, soll den wirksamen Bestandtheil der Sennesblätter und vielleicht auch der Faulbaumrinde, sowie auch der Blätter von *Albizzia Saponaria* bilden. Zur Darstellung derselben vermischt man nach Dragendorff und Kubly den zum Syrup eingedampften wässerigen Auszug der Sennesblätter mit dem gleichen Volum Alkohol, filtrirt den ausgeschiedenen Schleim ab und fällt das Filtrat mit absolutem Alkohol vollständig aus. Der hierdurch entstandene schwarze, klebrige Niederschlag wird hierauf mit absolutem Alkohol gewaschen, in wenig Wasser wieder gelöst, die Lösung durch Alkohol abermals ausgefällt und das ausgeschiedene Cathartinsäuresalz von Neuem in Wasser gelöst. Aus letzterer Lösung scheidet man alsdann durch einige Tropfen Salzsäure die etwa noch vorhandenen Eiweisskörper ab und fällt dann nach deren Entfernung die Cathartinsäure durch weiteren Salzsäurezusatz aus. Die weitere Reinigung derselben wird durch Auflösen in Alkohol und Wiederausfällen durch Aether bewirkt. Die Cathartinsäure bildet eine amorphe, braune, nach dem Trocknen schwarze Masse, welche unlöslich in Wasser und in Aether, löslich in Alkohol und in wässerigen Aetzalkalien ist. Aus letzterer Lösung wird sie durch Säuren wieder abgeschieden. Beim Kochen mit Salzsäure wird sie in alkoholischer Lösung in Zucker und amorphe Cathartogeninsäure übergeführt. Die Cathartinsäure wirkt stark purgirend, dieselbe dürfte jedoch kaum eine einheitliche Verbindung sein, selbst wenn sie zur weiteren Reinigung noch (nach Gensz) durch Fällung mit Bleiacetat in das Bleisalz verwandelt wird.

A. Tschirch und E. Hiepe isolirten aus dem wässerigen Auszuge der Sennesblätter einen krystallinischen Körper $C^{14}H^{10}O^{5}$, sowie eine als Senna-Rhamnetin bezeichnete Verbindung, Stoffe, die als solche jedoch nicht präexistirend vorhanden sind. Durch Ausziehen mit verdünntem Ammoniak

und Uebersättigen dieser Auszüge mit Salzsäure resultirte amorphes, rothbraunes Anthragluco-Sennin. Aus letzterem konnte durch Ausziehen mit Aether ein mit dem Aloë-Emodin (s. S. 1630) identisches Emodin: $C^{15}H^{10}O^5$, Chrysophansäure, sowie amorphes Glucosennin: $C^{22}H^{18}O^8$, erhalten werden. Durch Extraction des mit Aether erschöpften Anthraglucosennins mit Aceton resultirte amorphes, in Petroleumäther lösliches Senna-Isoemodin: $C^{15}H^{10}O^5$, und gelbbraunes Senna-Rhamnetin. Nach der Behandlung des Anthraglucosennins mit Aether, Aceton und Alkohol verbleibt schwarzes, nur in Alkalien lösliches Sennanigrin, ein Umwandlungsproduct eines primär vorhandenen, nicht näher bekannten Senna-Glycosids.

Als Cephalanthin: $C^{22}H^{34}O^6$, bezeichnet C. Mohrberg ein giftiges Glycosid, welches neben krystallinischem Cephalin und Cephalethin, Körpern, die in alkalischer Lösung stark fluoresciren, sowie Cephalanthusgerbsäure und Cephalanthussaponin in der Rinde von *Cephalanthus occidentalis*, einer nordamerikanischen Rubiacee, enthalten ist. Zur Darstellung des Cephalanthins extrahirt man die zerkleinerte Rinde zunächst mit kaltem Wasser und kocht sie dann mit verdünnter Kalkmilch aus. Den letzteren Auszug dampft man, nach dem Filtriren, auf ein mässiges Volum ein, leitet hierauf CO^2 durch die Flüssigkeit, filtrirt von Neuem und fällt dann das Cephalanthin durch Salzsäure aus. Die weitere Reinigung geschieht durch Lösen dieses Niederschlages in Essigäther, Verdunsten dieser Lösung, Auflösen des Rückstandes in Alkohol und Fällen dieser Lösung mit Wasser. Das Cephalanthin ist ein amorphes, weissliches Pulver, welches noch in einer Verdünnung von 1:15000 bitter schmeckt. Es ist in Wasser, Aether und Chloroform schwer löslich, in Alkohol, Essigäther und Natronlauge leicht löslich. Durch Kochen mit Säuren in alkoholischer Lösung zerfällt es in Traubenzucker und einen krystallinischen Körper, das Cephalantheïn: $C^{16}H^{18}O^3$. Mit Salzsäure eingedampft, nimmt das Cephalanthin eine schön violette Farbe an.

Cerberin: $C^{27}H^{40}O^8$, ist ein giftiges, in den Samenkernen von *Cerbera Odollam* zu 0,08 bis 0,16 Proc. enthaltenes Glycosid. Zur Darstellung desselben werden die zerkleinerten Kerne zunächst durch Auspressen von Fett und durch Auskochen mit Wasser von Extractivstoffen befreit, hierauf wiederholt mit Alkohol von 90 Proc. heiss extrahirt und die alkoholischen Auszüge durch Destillation von dem grössten Theil des Alkohols befreit. Die restirende Flüssigkeit wird alsdann, nach Entfernung des ausgeschiedenen Fettes, längere Zeit bei Seite gestellt. Das allmählich ausgeschiedene Rohcerberin wird hierauf mit Petroleumäther gewaschen und aus absolutem Alkohol, unter Anwendung von Thierkohle, umkrystallisirt. Das Cerberin bildet farblose, stark bitter schmeckende, kleine Krystalle, die bei 191 bis 192° C. schmelzen. Das Cerberin löst sich bei 20° C. in 5555 Thln. Wasser, 12,4 Thln. Alkohol von 90 Proc., 178 Thln. Aether und 8,8 Thln. Chloroform zu linksdrehenden Flüssigkeiten. In Petroleumäther ist es fast unlöslich. Concentrirte Schwefelsäure löst das Cerberin mit orangegelber, allmählich in Violett und schliesslich in Blau übergehender Farbe. Durch Kochen mit Schwefelsäure in einer Lösung in Alkohol von 70 Proc. wird es in Zucker und in gelbes, amorphes, bei 85,5° C. schmelzendes Cerberetin: $C^{19}H^{26}O^4$, gespalten. Letzteres ist in Wasser fast unlöslich (Plugge).

α-Chinovin: $C^{30}H^{48}O^8$ nach Hlasiwetz, $C^{38}H^{62}O^{11}$ nach Liebermann, $C^{39}H^{64}O^{11}$ nach Oudemans (Chinovasäure, Chinovabitter), kommt vor in der Rinde der *China nova surinamensis* (*Buena magnifolia*) — Pelletier, Caventou —, in den meisten echten Chinarinden (Winckler), in allen Theilen der auf Java cultivirten *China Calisaya* (0,5 bis 2,5 Proc.) — de Vry —,

und wie es scheint auch in der Tormentillwurzel (Remboldt) und in der Rinde von *Esenbeckia febrifuga* (Buchner). Um es zu gewinnen, zieht man die *China nova* zur Entfernung der Chinovagerbsäure (s. S. 1312) zunächst mit Wasser aus, kocht alsdann den Rückstand mit Kalkmilch aus, presst die Flüssigkeit ab und fällt daraus das Chinovin durch Salzsäure. Die ausgeschiedenen braunen Flocken sind hierauf nach dem Auswaschen mit Ammoniak zu lösen, die Lösung ist durch Thierkohle zu entfärben und das Chinovin von Neuem durch Salzsäure zu fällen. Diese Operationen sind so lange zu wiederholen, bis das Chinovin rein weiss erscheint. Das Chinovin bildet eine gummiartige Masse oder zerrieben ein weisses, intensiv bitter schmeckendes Pulver, welches unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und Chloroform ist. Seine Lösungen sind rechtsdrehend. Bei der Behandlung mit Salzsäure in alkoholischer Lösung zerfällt es in Chinovasäure und in Chinovazucker: $C^6H^{12}O^5$ (Chinovose), welcher sich jedoch unter diesen Bedingungen mit Alkohol zu Aethylchinovosid oder Chinovit: $C^6H^{11}O^5.C^2H^5$, verbindet; nach Hlasiwetz:

$$C^{20}H^{48}O^8 + H^2O = C^{24}H^{38}O^4 + C^6H^{12}O^5;$$

nach Liebermann:

$$C^{38}H^{62}O^{11} = C^{32}H^{48}O^6 + C^6H^{12}O^4 + H^2O;$$

nach Oudemans:

$$C^{39}H^{64}O^{11} = C^{33}H^{50}O^6 + C^6H^{12}O^4 + H^2O.$$

Die letzten beiden Gleichungen würden der Bildung der Chinovose: $C^6H^{12}O^5$, nicht Rechnung tragen.

Die Chinovasäure bildet ein weisses, sandiges, aus kleinen Nadeln bestehendes Pulver, welches unlöslich in Wasser, wenig löslich in siedendem Alkohol ist. In Ammoniak, ätzenden Alkalien und alkalischen Erden ist sie löslich, ohne jedoch diese Basen ganz zu neutralisiren. Die Lösungen der Chinovasäure sind rechtsdrehend. Bei 300° C. zerfällt sie in CO^2 und krystallinische Brenzchinovasäure. In concentrirter Schwefelsäure löst sich die Chinovasäure bei gewöhnlicher Temperatur unter Entwickelung von Kohlenoxyd und Bildung von krystallisirbarer Novasäure und gelbem, krystallisirbarem Chinochromin: $C^{26}H^{38}O^2$ (?). Wird die Brenzchinovasäure mit Jodwasserstoffsäure und amorphem Phosphor vier Stunden lang auf 200° C. erhitzt, so entsteht Chinoterpen: $(C^{10}H^{16})^n$, als copalartiges, blau fluorescirendes Glas.

Chinovit: $C^6H^{11}O^5.C^2H^5$, bildet eine hygroskopische, glasartige, rechtsdrehende Masse, welche süss und hinterher bitter schmeckt. Der Chinovit ist nicht gährungsfähig. In der Hitze reducirt er Fehling'sche Lösung nur sehr wenig; durch Oxydation mit Salpetersäure resultirt Oxalsäure. Der Chinovit löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether. Derselbe ist destillirbar und durch $1^1/_2$stündiges Erhitzen mit der dreifachen Menge Schwefelsäure von 5 Proc. wird der Chinovit in Chinovose: $C^6H^{12}O^5$, und Aethylalkohol übergeführt (s. S. 283).

β-Chinovin findet sich nur in den sogenannten Cuprea-Chinarinden (von Remigiaarten) — Liebermann, Giesel —. Dasselbe wird ähnlich wie das α-Chinovin dargestellt, nur wird es zur Reinigung noch mehrmals in das aus Alkohol krystallisirende Ammoniumsalz übergeführt. Das β-Chinovin bildet schuppige, bei 235° C. schmelzende Krystalle, welche unlöslich in Wasser, sowie in absolutem Aether und Essigäther (Unterschied vom α-Chinovin), leicht löslich in Alkohol sind. Das β-Chinovin verhält sich ähnlich wie das α-Chinovin, und liefert auch dieselben Spaltungsproducte.

Chionanthin: $C^{22}H^{28}O^{10} + 2\,H^2O$, wird von W. v. Schulz ein Glycosid genannt, welches in der Stamm- und Wurzelrinde von *Chionanthus virginica* enthalten ist. Zu dessen Darstellung wird die zerkleinerte Rinde wiederholt mit Petroleumäther ausgekocht. Nach dem Abdestilliren des Petroleumäthers verbleibt eine mit Fett gemischte Krystallmasse, aus welcher durch Auskochen mit Wasser das Chionanthin isolirt werden kann. Das Chionanthin bildet glänzende, weisse Krystallflitter, welche schwer löslich in kaltem Wasser und in kaltem Alkohol, leicht löslich in heissem Wasser und in heissem Alkohol sind. Beim Kochen mit verdünnten Säuren wird es in Traubenzucker und einen rothbraunen, harzartigen Körper gespalten.

Cichoriin: $C^{32}H^{34}O^{19} + 4^1/_2\,H^2O$ (nach Nietzki), wird aus den getrockneten Blüthen von *Cichorium intybus* (4 Proc.) dargestellt, indem man dieselben mit Alkohol von 60 Proc. auskocht, den Auszug von Alkohol befreit, mit Essigsäure ansäuert und mit Bleiacetat versetzt. Das Filtrat ist alsdann durch Schwefelwasserstoff zu entbleien, abermals zu filtriren und zum Syrup einzudampfen. Der nach 12stündigem Stehen gebildete Krystallbrei ist hierauf durch Absaugen von Mutterlauge zu befreien, der Rückstand mit kaltem Wasser zu waschen und endlich mit heissem Wasser umzukrystallisiren. Das Cichoriin bildet weisse, bei 215 bis 220° C. schmelzende Nadeln, die kaum löslich in kaltem Wasser und in Aether, leicht löslich in heissem Wasser und in Alkohol sind. Aetzalkalien und Ammoniak lösen es mit gelber Farbe. Beim Kochen mit verdünnten Säuren zerfällt es in Glycose und das in kochendem Wasser schwer lösliche, bei 250 bis 255° C. schmelzende, in Nadeln krystallisirende Cichoriigenin: $C^{20}H^{14}O^9$:

$$C^{32}H^{34}O^{19} + 2\,H^2O = 2\,C^6H^{12}O^6 + C^{20}H^{14}O^9.$$

Colocynthin: $C^{56}H^{84}O^{23}$ (nach Walz), das wirksame Glycosid der Coloquinten, die es besonders im Mark, weniger in den Kernen enthalten, wird aus dem mittelst schwachem Alkohol bereiteten, völlig ausgetrockneten Coloquintenextract dargestellt, indem man dasselbe mit kaltem Wasser auszieht und die filtrirte Lösung zunächst mit Bleizucker, dann mit Bleiessig ausfällt. Das Filtrat wird hierauf entbleit, mit Gerbsäure, unter Vermeidung eines Ueberschusses, gefällt, der beim Erwärmen harzartig zusammenballende Niederschlag ausgewaschen und in alkoholischer Lösung durch Bleihydroxyd zerlegt. Die abfiltrirte Flüssigkeit wird alsdann durch Schwefelwasserstoff von Blei befreit, durch Thierkohle entfärbt und endlich der freiwilligen Verdunstung überlassen. Das zurückbleibende Colocynthin ist schliesslich noch mit wasserfreiem Aether zu waschen. Das Colocynthin bildet gewöhnlich eine gelbe, amorphe, intensiv bitter schmeckende Masse, selten wird es in feinen, büschelförmigen Nadeln erhalten. Es löst sich leicht in Wasser und in Alkohol, nicht in Aether. Es zeichnet sich durch stark purgirende Wirkung aus. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit hochrother, allmählich in Braun übergehender Farbe; Froehde'sches Reagens nimmt es mit kirschrother Farbe auf; Vanadinschwefelsäure löst es mit tiefrother, vom Rand her allmählich blau werdender Farbe (Johannson). Durch Kochen mit verdünnten Säuren zerfällt es in Glycose und harzartiges Colocyntheïn: $C^{44}H^{64}O^{13}$:

$$C^{56}H^{84}O^{23} + 2\,H^2O = 2\,C^6H^{12}O^6 + C^{44}H^{64}O^{13}.$$

Colocynthitin ist von Walz ein zweiter, bisher wenig bekannter Bestandtheil der Coloquinten genannt worden, welcher geschmacklose, mikrokrystallinische Prismen bildet.

Condurangin. Die in der Condurangorinde, der Rinde von *Gastrolobium Condurango*, enthaltenen Glycoside, welche in den Eigenschaften Aehn-

lichkeit mit dem Vincetoxin (s. dort) zeigen, sind bisher nur wenig bekannt. Die Darstellung der Condurangoglycoside entspricht der des Vincetoxins (s. dort). Carrara zerlegte das Condurangin in analoger Weise in einen in Wasser löslichen und einen in Wasser unlöslichen Theil. Ersterer soll bei 134° C. schmelzen und der Formel $C^{18}H^{28}O^{7}$ entsprechen, letzterer bei 61° C. schmelzen und durch die Formel $C^{20}H^{32}O^{6}$ auszudrücken sein. Beide Condurangine bilden amorphe, in Alkohol leicht lösliche, in Aether schwer lösliche Pulver von Glycosidcharakter: Beim Kochen mit verdünnten Säuren werden, neben einem nicht gährungsfähigen, jedoch reducirend wirkenden Zucker, harzartige Körper gebildet.

Die wässerige Lösung des wasserlöslichen Condurangins trübt sich beim Erwärmen und liefert (noch bei einem Gehalt von 2 Proc.) noch unter 100° C. eine Gallerte, die sich beim Erkalten wieder auflöst. Durch Chlornatrium, Ammoniumcarbonat, Kaliumacetat und andere Salze wird das Condurangin aus seiner wässerigen Lösung ausgeschieden. Auch durch Jod-Jodkalium, Kaliumquecksilberjodid und Gerbsäure wird die mit einer Mineralsäure versetzte Conduranginlösung gefällt.

Coniferin: $C^{16}H^{22}O^{8} + 2H^{2}O$, findet sich im Frühjahr und zu Anfang des Sommers im Cambialsaft der Nadelhölzer (Hartig, Kubel, Tiemann, Haarmann). Es kommt nach Lippmann ferner vor im verholzten Gewebe der Zuckerrüben, im Spargel, in der Schwarzwurzel (*Scorzonera hispanica*), sowie in der Holzsubstanz überhaupt. Um es zu gewinnen, wird der Cambialsaft, den man durch Abschaben der von der Rinde befreiten, frisch gefällten Stämme erhält, zur Coagulation des Eiweisses aufgekocht, auf ein Fünftel eingedampft und der Krystallisation überlassen. Die ausgeschiedenen Krystalle werden durch Umkrystallisation aus kochendem Wasser unter Anwendung von etwas Thierkohle gereinigt. Das Coniferin bildet farblose, durchsichtige, glänzende, schwach bitter schmeckende, bei 185° C. schmelzende Nadeln, welche sich wenig in kaltem Wasser (1 : 200), leicht in heissem Wasser und in Alkohol lösen. In Aether ist es unlöslich. Seine Lösungen sind linksdrehend. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit dunkelvioletter, allmählich in Roth übergehender Farbe auf; Wasser scheidet aus dieser Lösung ein indigblaues Harz ab. Mit Phenol und concentrirter Salzsäure befeuchtet, färbt es sich, besonders im Sonnenlicht, intensiv blau. Die blaue Färbung, welche ein mit Salzsäure befeuchteter Fichtenspan durch Phenol im Licht erleidet (s. S. 976), ist bedingt durch den Gehalt des Holzes an Coniferin. Beim Erwärmen mit concentrirter Salzsäure liefert das Coniferin eine blaue Färbung. Eine Lösung von Phloroglucin in Salzsäure wird durch Coniferin tiefroth gefärbt. Ueber das Verhalten gegen Thymol und Salzsäure siehe S. 833, Holzschliffnachweis. Verdünnte Säuren zersetzen es in der Wärme in Glycose und harzartige Körper. Durch Emulsin wird es in Glycose und Coniferylalkohol: $C^{10}H^{12}O^{3}$, gespalten (Tiemann, Haarmann):

$$C^{16}H^{22}O^{8} + H^{2}O = C^{6}H^{12}O^{6} + C^{10}H^{12}O^{3}.$$

Der Coniferylalkohol: $C^{10}H^{12}O^{3}$, bildet weisse, geruchlose, bei 73 bis 74° C. schmelzende Krystalle, welche wenig in heissem Wasser, leicht in Aether, weniger leicht in Alkohol löslich sind. Bei der Oxydation mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure liefert er ebenso wie das Coniferin Vanillin (s. S. 1034 u. f.). Durch Kaliumpermanganat wird das Coniferin in die in glänzenden, bei 212° C. schmelzenden Nadeln krystallisirende Glycovanillinsäure oder Zuckervanillinsäure: $C^{8}H^{8}O^{4}.C^{6}H^{10}O^{5} + H^{2}O$, verwandelt. Bei der Reduction mit Natriumamalgam geht der Coniferylalkohol in Eugenol über.

Lässt man ein Gemisch aus 10 Thln. Coniferin, 300 Thln. Wasser und 8 Thln. CrO^3 fünf Tage bei gewöhnlicher Temperatur stehen, so geht das Coniferin in Glycovanillin: $C^{14}H^{18}O^8 + H^2O$, über (Tiemann). Letzteres bildet farblose, bei 192° C. schmelzende Nadeln, welche ziemlich leicht in Wasser, etwas schwieriger in Alkohol, gar nicht in Aether löslich sind. Durch Emulsin und durch verdünnte Schwefelsäure zerfällt das Glycovanillin in Traubenzucker und in Vanillin. Kaliumpermanganat oxydirt es zu Glycovanillinsäure (s. oben), Natriumamalgam reducirt es zu Glycovanillylalkohol: $C^{14}H^{20}O^8 + H^2O$. Letzterer krystallisirt in farblosen, bei 120° C. schmelzenden, in Wasser und in Alkohol leicht löslichen Nadeln.

Convallamarin: $C^{23}H^{44}O^{12}$, ist nach Walz neben Convallarin: $C^{34}H^{62}O^{11}$, in den Maiblumen enthalten. Zur Darstellung desselben kocht man die getrocknete, während der Blüthe oder nach dem Verblühen mit der Wurzel gesammelte Pflanze zunächst mit Wasser und alsdann mit Alkohol aus. Der wässerige Auszug, welcher das Convallamarin enthält, wird mit Bleiessig ausgefällt, das Filtrat entbleit und mit Gerbsäure versetzt. Der entstandene Niederschlag ist alsdann zu sammeln, auszuwaschen, zu trocknen, mit Alkohol auszuziehen, die Tinctur mit Bleihydroxyd zu digeriren, das Filtrat durch Schwefelwasserstoff von Neuem zu entbleien und zu verdunsten. Mit dem Rückstande ist nach Extraction mit Aether die Behandlung mit Gerbsäure etc. zu wiederholen. Der alkoholische, vorwiegend das Convallarin enthaltende Auszug wird gleichfalls mit Bleiessig behandelt, das Filtrat entbleit und zur Krystallisation eingedampft. Aus der ausgeschiedenen krystallinischen Masse wird das Convallarin durch Abpressen und Waschen mit Aether isolirt.

Das Convallamarin bildet ein weisses, krystallinisches, bittersüss schmeckendes, emetisch wirkendes Pulver, welches in Wasser und Alkohol leicht, in Aether und in Chloroform fast unlöslich ist. Linksdrehend. Beim Erwärmen mit verdünnten Säuren zerfällt es in Zucker und krystallinisches Convallamaretin: $C^{20}H^{36}O^8$.

Das Convallarin krystallisirt in rechtwinkligen Säulen, die kaum löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Aether sind. Durch Einwirkung von Säuren zerfällt es in Glycose und krystallinisches Convallaretin: $C^{14}H^{26}O^3$. Concentrirte Schwefelsäure löst Convallamarin und Convallarin mit gelber Farbe, die jedoch bald in Braun und allmählich in Kirschroth übergeht.

Cyclamin[1]: $C^{20}H^{34}O^{10}$ (nach Klinger), kommt in den Knollen von *Cyclamen europaeum* (De Luca), in der Wurzel von *Primula veris* und vielleicht noch in anderen Primulaceen (Mutschler) vor. Zur Darstellung kocht man die zerschnittenen Cyclamenknollen mit Alkohol von 65 bis 70 Proc. aus, concentrirt die erzielten Auszüge und überlässt sie dann der Krystallisation. Durch wiederholtes Lösen in Alkohol und Behandeln der Lösungen mit Thierkohle ist dasselbe weiter zu reinigen. Das Cyclamin bildet ein weisses, krystallinisches, hygroskopisches, bei 236° C. schmelzendes Pulver, dessen Staub heftig zum Niesen reizt. In Wasser löst es sich langsam (1 : 500) zu einer opalisirenden, scharf und kratzend schmeckenden, beim Schütteln stark schäumenden Flüssigkeit auf. In Alkohol von 96 Proc. erfordert es bei 15° C. 71 Thle. zur Lösung. In Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Benzol ist es unlöslich. Concentrirte Schwefelsäure löst es zunächst mit gelber, dann mit violetter Farbe. Durch verdünnte Salzsäure

[1]) Vielleicht identisch mit Saponin.

wird es in amorphes Cyclamiretin: $C^{15}H^{22}O^2$, und einen gährungsfähigen Zucker gespalten.

Nach B. Rayman kommt dem Cyclamin die Formel $C^{27}H^{38}O^{13}$ zu; durch verdünnte Schwefelsäure soll es in Cyclamiretin: $C^{14}H^{18}O^2$, Fruchtzucker und rechtsdrehende Cyclose gespalten werden.

Daphnin: $C^{15}H^{16}O^9 + 2H^2O$, das mit dem Aesculin isomere Glycosid der Rinde von *Daphne Mezereum* und *D. alpina*, ist von Gmelin und Baer entdeckt und von Vauquelin, Zwenger, Rochleder u. A. näher untersucht. Dasselbe wird aus dem alkoholischen Extract der Seidelbastrinde dargestellt, indem man dasselbe mit Wasser auszieht, die Lösung mit Bleizucker fällt und das Filtrat alsdann mit Bleiessig versetzt. Letzterer, das Daphnin enthaltende Niederschlag wird hierauf mit Wasser ausgewaschen, in Wasser suspendirt, durch Schwefelwasserstoff zerlegt, das Filtrat zum Syrup eingedampft und zur Abscheidung von Harz mit Wasser verdünnt. Nach abermaligem Eindampfen schüttelt man die Flüssigkeit zur vollständigen Entfernung des beigemengten Harzes mit Aether aus und überlässt den Rückstand dann der Krystallisation. Die ausgeschiedenen Krystalle sind endlich mit kaltem Wasser zu waschen und aus heissem Wasser umzukrystallisiren. Das Daphnin bildet farblose, durchsichtige, bei 200° C. schmelzende Prismen von bitterem und adstringirendem Geschmack. In kaltem Wasser ist es wenig löslich, etwas mehr in kaltem Alkohol, leicht in kochendem Wasser und in siedendem Alkohol. In Aether ist es unlöslich. Aetzende und kohlensaure Alkalien lösen es leicht mit gelber Farbe auf. Salpetersäure färbt Daphnin in der Kälte roth, in der Wärme entsteht Oxalsäure. Eisenchlorid färbt Daphninlösung bläulich. Durch Kochen mit verdünnten Säuren, sowie durch Emulsin wird es in Glycose und Daphnetin: $C^9H^6O^4$, gespalten:

$$C^{15}H^{16}O^9 + H^2O = C^6H^{12}O^6 + C^9H^6O^4.$$

Synthetisch wird das Daphnetin erhalten, indem man ein inniges Gemisch äquivalenter Mengen von Pyrogallol und Aepfelsäure mit der zweifachen Gewichtsmenge concentrirter Schwefelsäure übergiesst und auf einem Drahtnetz rasch bis zum beginnenden Schäumen erwärmt. Hierauf entfernt man die Flamme und giesst die abgekühlte Masse, nachdem sich die Reaction von selbst beendet hat, in die fünffache Menge Eiswasser. Das ausgeschiedene Daphnetin ist durch Umkrystallisiren aus verdünntem Eisessig oder verdünntem Alkohol zu reinigen (v. Pechmann):

$$C^6H^6O^3 + C^4H^6O^5 = C^9H^6O^4 + 3H^2O + CO.$$

Das bei 129° C. schmelzende Diacetyl-Daphnetin: $C^9H^4(C^2H^3O)^2O^4$, entsteht beim fünfstündigen Erhitzen von Pyrogallolaldehyd (s. S. 1033) mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat auf 170 bis 180° C. (Gattermann):

$$C^6H^2\begin{matrix}(OH)^3\\CHO\end{matrix} + 3C^2H^4O^2 = C^6H^2O\begin{matrix}(O.C^2H^3O)^2\\ \text{———}\\ CH{=}CH{-}CO\end{matrix} + 4H^2O.$$

Das Daphnetin bildet gelbliche, bei 253 bis 256° C. schmelzende, sublimirbare Prismen, welche leicht in kochendem Wasser und siedendem Alkohol, wenig in Aether löslich sind. Eisenchlorid ruft in der wässerigen Lösung eine grüne, auf Zusatz von Soda roth werdende Färbung hervor. Das Daphnetin reducirt Silbernitrat- und alkalische Kupferlösung. Das Daphnetin ist als ein Dioxycumarin (vergl. S. 1684) anzusehen. Gegen Alkyljodid und KOH verhält es sich ähnlich wie das Aesculetin (s. dort).

Datiscin: $C^{21}H^{24}O^{11} + 2H^2O$, ist in der Wurzel von *Datisca cannabina*, welche in Lahore zum Gelbfärben von Seide benutzt wird, sowie in den

Blättern jener Pflanze enthalten. Die Wurzeln werden zur Darstellung mit Methylalkohol extrahirt, die Auszüge zum Syrup concentrirt, daraus durch Zusatz von $^1/_2$ Vol. heissen Wassers harzartige Stoffe abgeschieden und die klare Flüssigkeit zur Krystallisation verdunstet. Das Datiscin krystallisirt in farblosen, glänzenden, bei 190° C. schmelzenden, bitter schmeckenden Blättchen, welche wenig in kaltem, reichlicher in siedendem Wasser, leicht in Alkohol, wenig in Aether löslich sind. In ätzenden Alkalien löst es sich mit tief gelber Farbe. Beim Schmelzen mit Aetzkali liefert es Salicylsäure; bei der Oxydation mit Salpetersäure Oxalsäure und Pikrinsäure. Verdünnte Säuren zerlegen es in Rhamnose (s. S. 282) und gelbes, nadelförmiges, bei 237° C. schmelzendes Datiscetin: $C^{15}H^{12}O^6$. In concentrirter Schwefelsäure löst sich das Datiscetin mit gelber Farbe, gleichzeitig tritt eine stark blaue Fluorescenz auf. Beim Schmelzen mit Kalihydrat liefert auch das Datiscetin Salicylsäure; bei der Einwirkung der Salpetersäure entstehen Pikrinsäure und Nitrosalicylsäure vom Schmelzp. 226° C. (Stenhouse, Schunck, Marchlewski).

Diosmin nennt Spica ein in den Blättern von *Diosma crenata* in wechselnder Menge vorkommendes Glycosid, welches gewisse Aehnlichkeit mit dem in den Buccoblättern ebenfalls vorkommenden Hesperidin zeigt. Zur Darstellung desselben werden die Buccoblätter zunächst mit Petroleumäther, dann mit siedendem Alkohol von 80 bis 85 Proc. extrahirt. Aus dem genügend concentrirten Auszug wird das Diosmin durch Zusatz von Ammoniumcarbonatlösung und Wasser abgeschieden und durch Waschen mit kaltem Alkohol und mit Aether gereinigt. Das reine Diosmin ist ein weisser, krystallinischer, geruch- und geschmackloser Körper, der in Wasser und in kaltem Alkohol fast unlöslich ist. Rasch erhitzt, schmilzt das Diosmin bei 243 bis 244° C. Durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wird es langsam in Glycose und in eine bei 120 bis 130° C. schmelzende krystallinische Substanz zerlegt.

Epheuglycosid: $C^{32}H^{52}O^{10} + 2\,H^2O$, wird erhalten, indem man Epheublätter zunächst mit heissem Wasser vollständig erschöpft und dann nach dem Auspressen mit Alkohol von 90 Proc. in der Wärme extrahirt. Der alkoholische Auszug wird hierauf wiederholt mit Thierkohle behandelt, der Alkohol alsdann abdestillirt, der Rückstand in wenig heissem Alkohol wieder gelöst, die Lösung heiss filtrirt und unter Umrühren so weit eingedampft, bis reichliche Krystallausscheidung eintritt. Den Krystallbrei bringt man hierauf auf ein Heisswasserfilter, saugt die Mutterlauge ab und wäscht die Krystalle mit wenig kaltem Alkohol nach. Durch Umkrystallisiren aus Aceton oder aus heissem Alkohol kann das Glycosid weiter gereinigt werden.

Das Epheuglycosid bildet weisse, bei 233° C. schmelzende Nadeln, die unlöslich in Wasser, Chloroform und Petroleumäther, leicht löslich in siedendem Aceton, Aether und Alkohol sind. Die alkoholische Lösung ist linksdrehend. Bei 100° C. verliert das Epheuglycosid 1 Mol. H^2O, das zweite Molecül H^2O entweicht erst bei 150° C. Concentrirte Schwefelsäure löst es nach einiger Zeit mit schön violetter Farbe. Letztere Färbung tritt sofort ein beim gelinden Erwärmen oder bei Zusatz einer Spur Wasser. Durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wird es gespalten in Glycose (?) und einen in farblosen, bei 282° C. schmelzenden, rhombischen Prismen krystallisirenden Körper $C^{26}H^{40}O^4$. Letztere Verbindung ist schwer löslich in siedendem Alkohol und Aceton (Block):

$$C^{32}H^{52}O^{10} + 2\,H^2O = C^6H^{12}O^6 + C^{26}H^{40}O^4 + 2\,H^2O.$$

Nach Houdas enthält das Epheu mehrere Glycoside, von denen sich das Hederin: $C^{64}H^{104}O^{19}$, aus alkoholischer Lösung in farblosen, langen, bei 248° C. schmelzenden Nadeln ausscheidet. Dasselbe ist unlöslich in Wasser, Petroleumäther und Chloroform. Bei 18° C. löst es sich in 54 Thln. Alkohol von 90 Proc.; an siedendem Alkohol erfordert es 6,22 Thle. zur Lösung. Rechtsdrehend. Durch verdünnte Schwefelsäure wird es in Hederidin: $C^{26}H^{40}O^{4}$, Isodulcit: $C^{6}H^{12}O^{5}$, und Hederose: $C^{6}H^{12}O^{6}$, gespalten:

$$C^{64}H^{104}O^{19} = 2\,C^{26}H^{40}O^{4} + C^{6}H^{12}O^{5} + C^{6}H^{12}O^{6}.$$

Das Hederidin krystallisirt aus siedendem Alkohol in rhombischen, bei 324° C. schmelzenden Prismen. Die Hederose bildet feine, bei 155° C. schmelzende Nadeln, deren Lösung rechtsdrehend ist.

Die amorphe Hederagerbsäure (Posselt) und die amorphe Hederasäure: $C^{16}H^{26}O^{4}$ (Davies), der Epheufrüchte sind bisher wenig bekannt. Zur Darstellung der Hederasäure werden die zerkleinerten Epheufrüchte zunächst mit Petroleumäther und dann mit Aether extrahirt, beide Auszüge hierauf gemischt und die ausgeschiedenen Flocken gesammelt.

Ericolin: $C^{34}H^{56}O^{21}$, kommt neben Arbutin in den Blättern von *Arctostaphylos uva ursi*, sowie in den Blättern von *Ledum palustre*, *Calluna vulgaris*, *Erica herbacea* und *Rhododendron ferrugineum* vor. Zur Darstellung wird die wässerige Abkochung des Krautes von *Ledum palustre* mit Bleiessig ausgefällt, zum Sieden erhitzt, das Filtrat entbleit, zum Syrup eingedampft und hieraus das Ericolin durch Aetheralkohol extrahirt. Der Verdunstungsrückstand letzterer Lösung ist schliesslich so oft mit Aetheralkohol aufzunehmen und die Lösung wieder zu verdunsten, bis er sich darin vollständig löst. Das Ericolin bildet ein braungelbes, klebriges, bitter schmeckendes Harz, welches beim Erhitzen mit verdünnten Säuren in Glycose und flüssiges, flüchtiges, eigenartig riechendes Ericinol: $C^{10}H^{16}O$, gespalten wird (Rochleder, Schwarz, Kawalier, Thal u. A.).

Als Evonymin ist von Romm ein chemisch kaum bekanntes Glycosid bezeichnet worden, welches in der Wurzel und Stammrinde von *Evonymus atropurpureus* vorkommt. Das braune Evonymin des Handels soll aus der Wurzelrinde, das durch Chlorophyll gefärbte grüne Evonymin aus der Stammrinde dargestellt werden. Beide Präparate sind weit entfernt, reines Evonymin zu sein, häufig ist sogar von dem reinen Glycosid wenig oder gar nichts darin enthalten (H. Meyer). Bei der Unkenntniss, die bisher über die Eigenschaften des reinen Evonymins herrscht, lassen sich über die Darstellungsmethoden desselben keine bestimmten Angaben machen. Vielleicht dürfte die Darstellungsmethode, die zur Bereitung des Homolle'schen Digitalins (siehe S. 1639) dient, auch zur Gewinnung von reinem Evonymin geeignet sein.

Frangulin: $C^{21}H^{20}O^{9}$ (Rhamnoxanthin), ist von Buchner entdeckt und von Casselmann, Faust, Liebermann, Schwabe, Thorpe, sowie Anderen untersucht. Dasselbe wird aus der Rinde von *Rhamnus frangula* oder von *Rhamnus purshiana* (Cascara sagrada) dargestellt, indem man dieselbe mit Alkohol von 90 Proc. extrahirt, den Auszug eindampft, mit Bleizuckerlösung ausfällt und das Filtrat mit Bleiessig versetzt. Der rothe, das Frangulin enthaltende Bleiessigniederschlag wird ausgewaschen, in Alkohol suspendirt, durch Schwefelwasserstoff zerlegt und die Masse dann mit kochendem Alkohol ausgezogen. Das aus dem Filtrat ausgeschiedene Frangulin wird schliesslich zur weiteren Reinigung wiederholt aus heissem Alkohol umkrystallisirt. Das Frangulin bildet eine citronengelbe, glänzende, geruch- und geschmacklose, aus feinen Nadeln bestehende, krystallinische, bei 228 bis 230° C. schmelzende Masse, welche fast unlöslich in Wasser und in kaltem Aether, löslich

in 160 Thln. kochenden Alkohols von 80 Proc. ist. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit dunkelrother, Aetzalkalien lösen es mit purpurrother Farbe auf; aus letzterer Lösung wird es durch Säuren unverändert wieder abgeschieden. Beim Kochen mit Salzsäure in alkoholischer Lösung wird es in Rhamnose (s. S. 282) und die mit dem Emodin (s. S. 1137) identische Frangulinsäure: $C^{15}H^{10}O^5 + H^2O$, gespalten:

$$C^{21}H^{20}O^9 + H^2O = C^6H^{12}O^5 + C^{15}H^{10}O^5.$$

Nach Thorpe wird bei dieser Spaltung noch ein zweiter, mit dem Emodin isomerer Körper $C^{15}H^{10}O^5$ gebildet, welcher aus Alkohol in goldgelben, bei 202 bis 203° C. schmelzenden Nadeln krystallisirt.

Das Emodin, welches zum Theil präexistirend in der Faulbaumrinde, namentlich in der längere Zeit aufbewahrten, enthalten ist, lässt sich direct aus der Faulbaumrinde durch Erschöpfen derselben mit verdünnter Natronlauge und Ausfällen der Auszüge durch Salzsäure darstellen. Der erhaltene Niederschlag wird alsdann mit überschüssiger Natronlauge nochmals gekocht, durch Salzsäure abermals aus der Lösung ausgefällt, nach dem Auswaschen mit verdünnter Schwefelsäure gekocht und endlich der Rückstand aus Alkohol oder Eisessig umkrystallisirt.

In naher Beziehung zu dem Emodin[1]) scheint das bei 262 bis 265° C. schmelzende, mikroskopische, gelbe Nadeln bildende Rheïn: $C^{15}H^{10}O^6$, und das in gelben, bei 212° C. schmelzenden Blättchen krystallisirende Rhabarberon: $C^{15}H^{10}O^5$, zu stehen, welche nach Hesse neben Chrysophansäure (s. S. 1135), Emodin und harzartigen Substanzen in dem chinesischen Rhabarber vorkommen. Ausser freier Chrysophansäure, die auch abführend wirkt, enthält der Rhabarber noch ein Glycosid: Chrysophan, welches als Spaltungsproduct Chrysophansäure liefert (Tschirch).

Aus dem Rhizom von *Rheum rhaponticum* konnte O. Hesse Emodin, Rheïn und Rhabarberon nicht isoliren, wohl aber Chrysophansäure und Rhapontin: $C^{21}H^{21}O^8(O.CH^3)$. Letzteres bildet gelblich-weisse, bei 235° C. schmelzende Prismen, die ziemlich leicht löslich in kochendem Wasser, wenig löslich in kaltem Wasser und in kochendem Alkohol sind.

Zu den Emodin liefernden Glycosiden gehört auch das dem Frangulin nahestehende Cuspidatin: $C^{21}H^{20}O^{10}$ (Polygonin), welches neben freiem Emodin und einem zweiten Glycosid (B) in der Wurzelrinde von *Polygonum cuspidatum* enthalten ist. Das Cuspidatin bildet glänzende, gelbe, bei 202

---

[1]) Emodin ist als solches und in glycosidischer Bindung in einer Reihe von Abführmitteln enthalten: Aloë, Frangula- und Sagradarinde, Rhabarber, Kreuzbeeren, Sennesblätter etc.

Die frische Frangularinde enthält einen Erbrechen und Kolik verursachenden Eiweisskörper, der durch längeres Trocknen der Rinde bei 100° C. oder durch längeres Lagern derselben unwirksam wird.

Nach Aweng finden sich in der Frangularinde primäre, in Wasser leicht lösliche Glycoside und secundäre, durch hydrolytische Spaltung der ersteren entstandene, in Wasser schwer lösliche Glycoside. Zu letzteren dürfte auch das Frangulin (s. oben) zählen. Beide Glycosidgruppen werden der Rinde durch Alkohol von 70 Proc. entzogen.

Durch Extraction mit Benzol gewann Aweng aus der fein gepulverten Frangularinde: Frangulin, Emodin und Chrysophansäure, durch darauffolgende Extraction mit einem Gemisch aus 2 Thln. Benzol und 1 Thl. absolutem Alkohol: Frangula-Rhamnetin, in Barytwasser löslich, und Pseudofrangulin, in Barytwasser unlöslich. Alkohol von 60 Proc. entzog nach dieser Behandlung der Rinde derselben die primären Glycoside, unter denen sich Frangula-Rhamnin befinden soll. Sagradarinde verhielt sich ähnlich.

bis 203° C. schmelzende Nadeln, die beim Kochen mit verdünnten Säuren Traubenzucker und Emodin: $C^{15}H^{10}O^5$, liefern. Das Glycosid (B) liefert unter den gleichen Bedingungen Emodinäthyläther: $C^{15}H^9O^4 . O . C^2H^5$ (Perkin).

Fraxin: $C^{16}H^{18}O^{10}$ (Paviin), findet sich in der Rinde von *Fraxinus excelsior* (Salm-Horstmar), *F. Ornus* (Dufour), *Aesculus Hippocastanum* und *A. Pavia* (Stokes, Rochleder). Zur Darstellung desselben kocht man zur Blüthezeit gesammelte und getrocknete Eschenrinde mit Wasser aus, fällt den Auszug mit Bleizucker und das Filtrat von dem hierdurch gebildeten Niederschlag mit Bleiessig. Letzterer Niederschlag wird gesammelt, gepresst, in Wasser suspendirt und durch Schwefelwasserstoff zerlegt. Die nach einiger Zeit aus dem zum Syrup eingedampften Filtrat ausgeschiedenen Krystalle werden schliesslich durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt. Das Fraxin bildet farblose, bitter schmeckende, bei 320° C. schmelzende Nadeln, welche schwer in kaltem Wasser (1 : 1000), leicht in heissem Wasser und in heissem Alkohol löslich sind. In kaltem Alkohol und in Aether ist es wenig löslich. Die stark verdünnte wässerige Lösung des Fraxins zeigt auf Zusatz einer Spur Aetzkali eine blaue Fluorescenz. Eisenchlorid ruft in der wässerigen Lösung zunächst eine Grünfärbung und alsdann einen gelben Niederschlag hervor. Durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure zerfällt es in Glycose und krystallisirbares Fraxetin: $C^{10}H^8O^5$ (Fraxetinsäure, Paviëtin).

Das Fraxetin, welches als Methoxy-Aesculetin: $C^9H^5O^4(O . CH^3)$, anzusehen ist, bildet tafelförmige Krystalle, die sich in 1000 Thln. kalten und 300 Thln. heissen Wassers, etwas leichter noch in Alkohol lösen. Eisenchlorid färbt diese Lösungen grünlichblau (Körner, Biginelli).

Fustin: $C^{58}H^{46}O^{23}$ (?), ist an Gerbsäure gebunden im Fisetholz, von *Rhus Cotinus*, enthalten (Schmid). Zur Darstellung kocht man das Fisetholz acht Stunden lang mit Wasser aus, fällt aus dem zuvor mit Essigsäure sauer gemachten Auszug die Verunreinigungen durch wenig Bleiacetat und engt das durch H^2S entbleite Filtrat auf dem Dampfbade ein. Zur Abscheidung der Gerbsäure sättigt man alsdann die Flüssigkeit mit Chlornatrium, schüttelt das Filtrat mit Essigäther aus, verdunstet letzteren Auszug, löst den Rückstand in heissem Eisessig, fügt zur Lösung Wasser und lässt an der Luft verdunsten. Das Fustin bildet weisse, glänzende, bei 218 bis 219° C. schmelzende Nadeln, die leicht löslich in heissem Wasser, Alkohol und verdünnten Aetzalkalien, wenig löslich in Aether sind. Durch Bleiacetat, Kupferacetat und Zinnchlorür wird das Fustin gelb gefällt; diese Niederschläge lösen sich jedoch in Essigsäure. Eisenchlorid ruft eine grüne Färbung hervor, die durch Sodalösung durch Blauviolett in Roth übergeht. Durch Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure wird Fustin in Fisetin und Zucker gespalten.

Fisetin: $C^{15}H^{10}O^6 + 4H^2O$, welches sich auch in dem Holze von *Quebracho colorado* findet (Perkin), kann auch direct aus dem Fisetholz durch Auskochen mit sehr verdünnter Sodalösung, Eindampfen der Auszüge bis zum specif. Gewicht 1,0411 und Erkaltenlassen der filtrirten Flüssigkeit gewonnen werden. Das hierbei abgeschiedene blaugrüne Pulver wird hierauf sechs Stunden lang mit starkem Alkohol, dem etwas Eisessig zugesetzt ist, ausgekocht, die erzielten Lösungen werden etwas concentrirt und vorsichtig, zur Abscheidung der Verunreinigungen, mit alkoholischer Bleiacetatlösung versetzt. Die filtrirte Flüssigkeit ist alsdann durch H^2S zu entbleien, etwas einzudampfen und mit dem doppelten Volum heissen Wassers zu mischen. Das ausgeschiedene Fisetin ist aus der noch warmen Flüssigkeit abzufiltriren, mit heissem Wasser zu waschen und durch wiederholtes Lösen in heissem Alkohol und Fällen der Lösung mit Wasser zu reinigen.

Das Fisetin krystallisirt aus verdünntem Alkohol oder aus Essigsäure in

gelben Nadeln oder Prismen, die 4 Mol. H^2O enthalten. Es schmilzt unter Zersetzung oberhalb 360° C. Es ist fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aceton und Essigäther, schwer löslich in Aether, Chloroform und Petroleumäther. In der Wärme reducirt es Fehling'sche Kupferlösung und ammoniakalische Silberlösung. Eisenchlorid ruft eine schwarzgraue Färbung hervor und auf Zusatz von wenig Ammoniak einen schwarzen Niederschlag. Rauchende Salpetersäure erzeugt Oxalsäure und Pikrinsäure; schmelzendes Kalihydrat, sowie Natriumamalgam bilden Resorcin und Protocatechusäure. Das Fisetin enthält vier Hydroxylgruppen: OH, deren Wasserstoffatome durch Alkohol- und durch Säureradicale ersetzt werden können. Das Fisetin wird in seinen Alkylderivaten durch alkoholische Kalilauge in Protocatechusäure und Fisetol: $C^6H^3(OH)^2CO—CH^2.OH$, bezüglich deren Alkylderivate gespalten (Herzig).

Gaultherin: $C^{14}H^{18}O^8 + H^2O$, ist die glycosidische Verbindung, die als die Quelle des Gaultheriaöls (s. S. 1063, 1074 und 1227) zu betrachten ist, welches aus der an sich geruchlosen Rinde von *Betula lenta* und anderen pflanzlichen Materialien dargestellt wird. Zur Gewinnung des Gaultherins extrahirt man die Rinde mit Alkohol, in welchem Bleiacetat (15 Proc. vom Gewicht der Rinde) gelöst ist, entbleit diese Auszüge durch H^2S, verdunstet sie hierauf zum Syrup, zieht letzteren mit absolutem Alkohol aus und fällt diese Lösung mit Aether. Die hierdurch abgeschiedene gelbliche, klebrige Masse wird schliesslich in Alkohol gelöst und diese Lösung der freiwilligen Verdunstung, bezüglich Krystallisation überlassen. Das Gaultherin bildet farblose, bitter schmeckende Nadeln, welche sich reichlich, wenn auch langsam, in Wasser, leicht in Alkohol lösen. In Aether und Chloroform ist es fast unlöslich. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit blassrosa Färbung, die bald in Braun und Schwarz übergeht. Eisenchlorid ruft keine Färbung hervor. Durch Erwärmen mit verdünnten Mineralsäuren wird es in Traubenzucker und Salicylsäure-Methyläther: $C^6H^4(OH)CO.OCH^3$, gespalten (Schneegans, Gerock):

$$C^{14}H^{18}O^8 + H^2O = C^6H^{12}O^6 + C^6H^4(OH)CO.OCH^3.$$

Speichel, Emulsin und Diastase rufen keine derartige Spaltung hervor.

Glycobernsteinsäure: $C^{14}H^{20}O^{12}$ (?), findet sich in unreifen Früchten, z. B. Aepfeln, Pflaumen, Stachelbeeren, Johannisbeeren, Weinbeeren, sowie in den Stengeln und Blättern des Rhabarbers, des Weinstocks, der Kastanie, der Kresse, des Roggens etc. Mit der fortschreitenden Reife verschwindet die Glycobernsteinsäure fast vollständig. Die Glycobernsteinsäure ist im reinen Zustande bisher nicht bekannt. Sie ist die Ursache, dass obige Pflanzensäfte, nachdem sie durch Erhitzen von Eiweissstoffen befreit sind, Jod in beträchtlicher Menge absorbiren. Die Glycobernsteinsäure wird hierdurch in Glycose und Monojodbernsteinsäure: $C^4H^5JO^4$, zerlegt (Brunner, Chuard).

Glycyphyllin: $C^{21}H^{24}O^9$, bildet den süss schmeckenden Bestandtheil der Blätter und Stengel von *Smilax glycyphylla* (Wright, Rennie). Zur Darstellung wird das wässerige Extract durch Behandeln mit Alkohol von Eiweisssubstanzen befreit, der Alkohol dann abdestillirt und der Rückstand mit Aether ausgezogen. Die nach dem Verdunsten des Aethers verbleibenden Krystalle sind durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser zu reinigen. Das Glycyphyllin krystallisirt aus Wasser mit $4^1/_2$ Mol. H^2O in dünnen, langen, glänzenden Prismen, aus wasserhaltigem Aether mit 3 Mol. H^2O. Es schmilzt bei 175 bis 180° C. In kaltem Wasser ist es nur wenig löslich, leicht löslich in heissem Wasser und in Alkohol, ziemlich leicht in Aether, unlöslich in Chloroform, Benzol und Petroleumäther. Die wässerige Lösung wird durch

Bleiessig, nicht durch Bleizucker gefällt. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure zerfällt es in Phloretin: $C^{15}H^{14}O^5$ (s. dort), und Isodulcit: $C^6H^{14}O^6$. Beim Schmelzen mit Kalihydrat entsteht Phloretinsäure: $C^9H^{10}O^3$ (s. S. 1081).

Glycyrrhizin: $C^{44}H^{63}NO^{18}$ (Glycyrrhizinsäure, Süssholzzucker), kommt, neben Mannit und Zucker, an Ammoniak und an Kalk gebunden (2,5 Proc.) in der Süssholzwurzel (von *Glycyrrhiza glabra* und *echinata*) — Vogel, Lade, Gorup-Besanez, Roussin, Habermann — in der Wurzel von *Polypodium vulgare*, von *P. pennatifidum* (Berzelius, Guignet), in dem Kraut von *Myrrhis odorata* (Schroeder), sowie (nach Derosne, Henry, Payen) in der Monesiarinde (von *Chrysophyllum glycyphlaeum*) vor. Ob das Sarcocollin der Sarcocolla, des eingetrockneten Saftes von *Penaea Sarcocolla*, mit Glycyrrhizin identisch ist, ist zweifelhaft. Um das Glycyrrhizin darzustellen, zerlegt man die in heissem Wasser suspendirte Bleiverbindung (s. unten) durch Schwefelwasserstoff. Aus heisser, wässeriger Lösung scheidet es sich als eine süss schmeckende, sauer reagirende Gallerte ab, welche zu einer braunen, hornartigen Masse eintrocknet. In kaltem Wasser quillt es nur gallertartig auf, ohne sich eigentlich zu lösen; in absolutem Alkohol und in Aether ist es fast unlöslich, dagegen löst es sich ziemlich leicht in kochendem Wasser, in heissem, verdünntem Alkohol und in kochendem Eisessig. Das Glycyrrhizin verhält sich wie eine dreibasische Säure; das saure Kalium- und Ammoniumsalz ist gut krystallisirbar; beide zeichnen sich durch intensiv süssen Geschmack aus. Beim Kochen mit verdünnten Säuren zerfällt es in Glycyrrhetin: $C^{32}H^{47}NO^4$, und in Parazuckersäure: $C^6H^{10}O^8$; Zucker wird nach Habermann hierbei nicht gebildet, ist dagegen von Tschirch beobachtet. Das reine Glycyrrhetin ist ein krystallisirbarer, fast indifferenter Körper, welcher unlöslich in Wasser und Aether, leicht löslich in Alkohol, Eisessig und concentrirter Schwefelsäure ist. Mit Brom, Salpetersäure und Acetylchlorid liefert dasselbe wohl charakterisirte Producte. Die Parazuckersäure unterscheidet sich von der gewöhnlichen Zuckersäure nur dadurch, dass sie keine krystallisirbaren Salze liefert.

Saures glycyrrhizinsaures Ammonium: $C^{44}H^{62}(NH^4)NO^{18}$, wird am geeignetsten aus dem als *Glycyrrhizinum ammoniacale* bezeichneten Glycyrrhizin des Handels (s. unten) dargestellt. Dasselbe wird unter Anwendung von Wärme in einer entsprechenden Menge Eisessig gelöst, die Lösung siedend heiss filtrirt und nach dem Erkalten einige Tage lang über Aetzkalk der Krystallisation überlassen. Die ausgeschiedenen Krystalle werden alsdann durch Absaugen und Abpressen möglichst von Mutterlauge befreit und hierauf zweimal aus Eisessig und endlich dreimal aus 90procentigem Alkohol umkrystallisirt. Das glycyrrhizinsaure Ammonium bildet schwach gelb gefärbte, glänzende, süss schmeckende Blättchen, welche wenig löslich in kaltem Wasser, leicht löslich in kochendem Wasser, in Ammoniak und Aetzalkalien sind. In Aether ist es unlöslich; wenig löslich in absolutem Alkohol. Aus seiner Lösung in Wasser oder in verdünntem Alkohol scheidet es sich als amorphe, gummiartige Masse aus. Durch Verdunsten einer Lösung desselben in Ammoniak, über Schwefelsäure, hinterbleibt das neutrale Salz $C^{44}H^{60}(NH^4)^3NO^{18}$ als ein amorphes, hellbraunes Gummi, welches leicht löslich in Wasser und Weingeist, nicht löslich in absolutem Alkohol ist. Das entsprechende Kaliumsalz $C^{44}H^{60}K^3NO^{18}$ bildet eine gelblichweisse, amorphe Masse, welche leicht in Wasser und in verdünntem Alkohol löslich ist. Durch Umkrystallisiren aus Eisessig geht es in das feinkörnig-krystallinische, in Wasser aufquellende saure Kaliumsalz $C^{44}H^{62}KNO^{18}$ über, welches an Süssigkeit fast alle bisher

bekannten Pflanzenstoffe übertrifft. Das Bleisalz $(C^{44}H^{60}NO^{18})^2Pb^3$, durch Fällung der wässerigen oder alkoholischen Lösung des Ammoniumsalzes durch Bleiacetat bereitet, bildet einen schleimigen, zu einem gelbbraunen Gummi eintrocknenden Niederschlag, der wenig löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol ist (Habermann).

Das käufliche *Glycyrrhizinum ammoniacale* ist kein chemisches Individuum; ausser dem neutralen Ammoniumsalz der Glycyrrhizinsäure enthält es noch amorphes Glycyrrhizinbitter: $C^{36}H^{57}NO^{13}$, eine intensiv bitter schmeckende, stickstoffhaltige, in Wasser wenig lösliche Substanz, und amorphes, dunkelbraunes Glycyrrhizinharz, welches sich in Alkohol und alkalisch reagirenden, wässerigen Flüssigkeiten mit sattgelber Farbe löst. Mit Kalihydrat geschmolzen, liefert das Glycyrrhizinharz verschiedene flüchtige Fettsäuren und Para-Oxybenzoësäure.

Zur Darstellung des käuflichen *Glycyrrhizinum ammoniacale* extrahirt man klein geschnittene russische Süssholzwurzel mit kaltem Wasser, kocht die Auszüge zur Beseitigung von Eiweiss auf, filtrirt alsdann, engt ein und scheidet das Glycyrrhizin durch verdünnte Schwefelsäure ab. Letzteres scheidet sich in hellgelben Flocken aus, die alsbald zu einer dunkelbraunen, zähen Masse zusammenfliessen. Dasselbe wird so lange mit Wasser gewaschen, bis es frei von Schwefelsäure ist, alsdann in verdünntem Salmiakgeist gelöst und die Lösung nach dem Filtriren bei mässiger Wärme zur Trockne verdampft. Der zerriebene Rückstand wird hierauf mit alkoholischer Ammoniakflüssigkeit durchfeuchtet und bei möglichst niedriger Temperatur abermals ausgetrocknet.

Das käufliche *Glycyrrhizinum ammoniacale* bildet eine gelbbraune bis braune, amorphe Masse, welche in Wasser und Alkohol, besonders auf Zusatz eines Tropfens Salmiakgeist, sehr leicht zu einer intensiv süss schmeckenden Flüssigkeit löslich ist. Es findet unter dem Namen Glycine zur Versüssung von Mixturen beschränkte arzneiliche Anwendung.

Der *Succus Liquiritiae* enthalte höchstens 17 Proc. Wasser (durch Trocknen des Pulvers bei 100° C. zu bestimmen), 8 Proc. Asche und 25 Proc. in Wasser von 50°C. unlösliche Bestandtheile. In letzteren sollen sich bei mikroskopischer Betrachtung keine fremden und unverquollenen Stärkekörner erkennen lassen.

Um den Gehalt an Glycyrrhizin annähernd zu bestimmen, erwärme man nach Hafner 10 g gepulverten *Succus Liquiritiae* einige Stunden gelinde mit einem Gemisch aus 200 ccm Alkohol von 95 Proc. und 25 ccm Normal-Schwefelsäure. Hierauf filtrire man von dem Ungelösten ab, wasche letzteres so lange mit warmem, etwas Schwefelsäure enthaltendem Alkohol nach, bis das Filtrat nicht mehr gefärbt ist. Das Filtrat versetze man alsdann mit 100 ccm Wasser, sowie Ammoniak bis zur alkalischen Reaction und verdampfe es bis zur vollständigen Verjagung des Alkohols. Der Rückstand werde mit Ammoniak wieder alkalisch gemacht, mit Wasser auf etwa 100 ccm verdünnt, die Lösung filtrirt und unter beständigem Rühren mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Nach einstündigem Stehen wird das ausgeschiedene Glycyrrhizin auf einem gewogenen Filter gesammelt, zunächst mit Schwefelsäure von 2 Proc. bis zur Farblosigkeit des Filtrates, dann noch mit kleinen Mengen kalten Wassers ausgewaschen und schliesslich bei 100° C. bis zum constanten Gewicht getrocknet. Wasserfreier Lakritzen enthält im Minimum 7 Proc. Glycyrrhizin.

Als Gratiolin: $C^{20}H^{34}O^7$, und Gratiosolin: $C^{46}H^{84}O^{25}$, werden von Walz zwei als chemische Individuen nur wenig charakterisirte Glycoside bezeichnet, welche sich neben den kaum bekannten Bitterstoffen: Gratioloïn,

Gratioloïnsäure und Gratiolacrin, in dem Kraut von *Gratiola officinalis* finden. Das Gratiolin bildet warzenförmige, bitter schmeckende Krystalle, welche schwer löslich in kaltem und in heissem Wasser, leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Aether sind. Durch Bleiessig wird es ebenso wenig wie Gratiosolin gefällt, wohl aber durch Gerbsäure. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure zerfällt es in Glycose, krystallisirbares, in Wasser und Aether unlösliches Gratioletin: $C^{17}H^{28}O^5$, und harzartiges, in Aether lösliches Gratioleretin: $C^{17}H^{28}O^3$. Concentrirte Schwefelsäure färbt das Gratioletin grün, concentrirte Salzsäure violett.

Das Gratiosolin ist ein amorpher, rothgelb gefärbter, ekelhaft bitter schmeckender Körper, welcher in Wasser und in Alkohol löslich ist. Durch verdünnte Säuren wird es in Glycose und amorphes Gratiosoletin: $C^{40}H^{68}O^{17}$, zerlegt. Letztere Verbindung soll bei längerem Erhitzen mit verdünnten Säuren weiter in Glycose und ein harzartiges Gemenge von Gratiosoleretin: $C^{34}H^{52}O^9$, und Hydrogratiosoleretin: $C^{34}H^{56}O^{11}$, gespalten werden.

Helleboreïn: $C^{26}H^{44}O^{15}$, kommt nach Husemann und Marmé neben Helleborin: $C^{36}H^{42}O^6$, in den Wurzeln und Wurzelblättern von *Helleborus viridis*, *H. foetidus* und besonders von *H. niger* vor. Zur Darstellung des Helleboreïns wird das wässerige Decoct der zerkleinerten Wurzeln oder die Mutterlauge von der Gewinnung des Helleborins (s. dort) mit Bleiessig versetzt und das durch Glaubersalz entbleite, stark concentrirte Filtrat mit Gerbsäure ausgefällt. Der entstandene Niederschlag wird ausgepresst, mit wenig Wasser gewaschen, mit Alkohol und überschüssiger Bleiglätte angerührt, getrocknet und mit Alkohol ausgekocht. Der gewonnene Auszug wird hierauf durch Abdestilliren concentrirt und das Helleboreïn daraus durch Aether gefällt. Dasselbe ist schliesslich durch wiederholtes Lösen in Alkohol und Wiederausfällen durch Aether zu reinigen. Das Helleboreïn scheidet sich aus seiner sehr concentrirten, alkoholischen Lösung in durchsichtigen, fast farblosen, aus feinen Nadeln bestehenden Warzen aus. Es ist geruchlos, schmeckt süsslich und reagirt nur sehr schwach sauer. Sein Staub reizt zum Niesen; seine Wirkung ist eine stark giftige. Es löst sich leicht in Wasser, schwieriger in Alkohol, gar nicht in Aether. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit braunrother, allmählich in Violett übergehender Farbe. Beim Kochen mit verdünnten Säuren zerfällt es in Glycose und in amorphes, nicht giftiges Helleboretin: $C^{14}H^{20}O^3$:

$$C^{26}H^{44}O^{15} = 2\,C^6H^{12}O^6 + C^{14}H^{20}O^3.$$

Das Helleboretin scheidet sich in blauen Flocken ab, welche sich in Alkohol, in starker Salpetersäure und in Salzsäure mit violetter Farbe lösen.

Nach Thaeter erleidet das Helleboreïn bei der Hydrolyse eine Spaltung in Helleboretin, Traubenzucker und Essigsäure:

$$\underset{\text{Helleboreïn}}{C^{37}H^{56}O^{18}} + 5\,H^2O = \underset{\text{Helleboretin.}}{C^{19}H^{30}O^5} + 2\,C^6H^{12}O^6 + 3\,C^2H^4O^2$$

Helleborin: $C^{36}H^{42}O^6$, findet sich neben Helleboreïn in den Wurzeln von *Helleborus niger, H. foetidus* und besonders in alten Wurzeln (0,025 Proc.) von *H. viridis*. Es wird erhalten, indem man die zerkleinerten Wurzeln mit kochendem Alkohol erschöpft, die Auszüge durch Destillation von Alkohol befreit und den Rückstand, welcher Helleborin, Helleboreïn und grünes, fettes Oel enthält, wiederholt mit Wasser auskocht. Nach dem Eindampfen der fettfreien Filtrate scheidet sich das Helleborin krystallinisch ab, während Helleboreïn in der Mutterlauge verbleibt. Durch wiederholte Umkrystallisation aus siedendem Alkohol ist das Helleborin schliesslich weiter zu reinigen. Es bildet glänzend weisse, geruchlose, neutral reagirende, über 250° C. schmel-

zende Nadeln, welche in alkoholischer Lösung scharf brennend schmecken. Es wirkt stark giftig. In kaltem Wasser ist es nicht löslich; von Aether wird es wenig, von Alkohol und Chloroform reichlich gelöst. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit hochrother Farbe; Wasser scheidet es in weissen Flocken wieder aus dieser Lösung ab. Durch verdünnte Mineralsäuren wird es nur schwierig und unvollständig, durch concentrirte Chlorzinklösung dagegen leicht und vollständig in Glycose und in weissgraues, amorphes Helleboresin: $C^{30}H^{38}O^4$, gespalten (Husemann, Marmé):

$$C^{36}H^{42}O^6 + 4H^2O = C^6H^{12}O^6 + C^{30}H^{38}O^4.$$

Nach Thaeter ist die Zusammensetzung des Helleborins eine andere und soll daher dieses Glycosid nicht im Sinne obiger Gleichung zerfallen.

Hesperidin ist von Brandes und Lebreton 1828 entdeckt und später von Pfeffer, Ed. Hoffmann ($C^{22}H^{26}O^{12}$), Paternò, Briosi, Will, Tanret ($C^{50}H^{60}O^{27}$) u. A. näher untersucht. Dasselbe findet sich in den reifen und unreifen Früchten der süssen und bitteren Orangen, und zwar besonders in dem weissen, schwammigen Theil der Schalen. Es kommt vor in den Früchten und zum Theil auch in den Blättern und Blattstielen von *Citrus Aurantium*, *C. Limonum*, *C. medica*, *C. vulgaris var. Curassaviensis*, *C. chinensis*, *C. longifolia* u. a., dagegen nicht in *C. decumana*, *C. Bigaradia* und *C. vulgaris*. Spica und Zenetti fanden das Hesperidin in den Buccoblättern. Zur Darstellung desselben werden die zerkleinerten, unreifen, bitteren Pomeranzen (*Fructus Aurantii immaturi*) zunächst so lange mit kaltem Wasser extrahirt, als diese Auszüge noch durch Bleiacetat gefällt werden, und alsdann der Rückstand mit einem Gemisch gleicher Volume Wasser und Alkohol, dem 1 Proc. Aetznatron zugesetzt ist, ausgezogen. Letzterer Auszug wird hierauf mit Salzsäure gefällt, das ausgeschiedene Rohhesperidin gesammelt, ausgewaschen und alsdann mit nicht zu kleinen Mengen Alkohol von 90 Proc. ausgekocht, wodurch Farbstoffe und geringe Mengen von Hesperidin in Lösung gehen. Die derartig behandelte, fast farblose Masse wird nunmehr in stark verdünnter Kalilauge unter Zusatz einer kleinen Menge Alkohol gelöst, aus dieser Lösung das Hesperidin durch Einleiten von Kohlensäure gefällt und gut ausgewaschen. Ausbeute 10 Proc. Das Hesperidin ist eine weisse, geruch- und geschmacklose, aus feinen Nadeln bestehende, bei 245° C. schmelzende Masse, welche fast unlöslich in Wasser und kaltem Alkohol, sowie in Aether, Chloroform und Benzol ist. Von kochendem Alkohol und besonders von siedender Essigsäure wird es etwas leichter gelöst. Vermöge seiner schwach sauren Eigenschaften wird es von Aetzalkalien sehr leicht gelöst. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit gelber, beim Erwärmen in Roth übergehender Farbe. Verdampft man die alkalische Lösung des Hesperidins zur Trockne und übersättigt dann den Rückstand mit Schwefelsäure, so tritt bei vorsichtigem Erwärmen eine rothe bis violette Färbung ein. Durch Kochen mit verdünnten Säuren wird es in Glycose, Isodulcit und Hesperidin gespalten (Tanret):

$$C^{50}H^{60}O^{27} + 3H^2O = 2C^6H^{12}O^6 + C^6H^{14}O^6 + 2C^{16}H^{14}O^6.$$

Wird Hesperidin und Hesperetin einige Minuten lang mit Wasser und Natriumamalgam erhitzt, so wird durch Salzsäure aus der filtrirten Lösung ein Niederschlag abgeschieden, der sich in Alkohol mit rothvioletter Farbe löst.

Das Hesperetin, nach Perkin $C^{32}H^{28}O^{12}$ zusammengesetzt, bildet weisse, glänzende, süss schmeckende Blättchen, welche schwer in Wasser, leicht in Alkohol, etwas schwerer in Aether löslich sind. Es schmilzt unter Zersetzung bei 224 bis 226° C. In Aetzalkalien ist es leicht löslich. Concen-

trirte Schwefelsäure löst es mit gelber, beim Erwärmen in Roth übergehender Farbe. Eisenchlorid färbt es braunroth. Beim Kochen mit Kalilauge zerfällt es in Phloroglucin: $C^6H^6O^3$, und in die in farblosen, bei 228° C. schmelzenden Nadeln krystallisirende Isoferulasäure: $C^{10}H^{10}O^4$ (Hesperetinsäure), s. S. 1105. Schmelzendes Kalihydrat erzeugt Protocatechusäure: $C^7H^6O^4$.

Wird das Calciumsalz der Isoferulasäure der trockenen Destillation unterworfen, so resultirt Hesperetol: $C^9H^{10}O^2$ oder $C^6H^3(C^2H^3)(OH)(O.CH^3)$: Vinylguajacol, als strahlig-krystallinische, bei 57° C. schmelzende Masse.

Isohesperidin: $C^{22}H^{26}O^{12} + 2H^2O$ (?), kommt nach Tanret in den bitteren Pomeranzenschalen vor. Zur Darstellung desselben erschöpft man diese Schalen mit Alkohol von 60 Proc., verjagt den Alkohol und schüttelt den Rückstand mit Chloroform aus. Nach dem Verdunsten des Chloroforms und Uebergiessen des Rückstandes mit kaltem Alkohol bleibt Hesperinsäure: $C^{22}H^{28}O^7$, als weisse, krystallinische, geschmacklose Masse zurück, die unlöslich in Wasser und Aether, wenig löslich in kaltem Alkohol ist.

Das Isohesperidin scheidet sich allmählich aus der obigen, mit Chloroform ausgeschüttelten wässerigen Flüssigkeit in kleinen, gelblichen Krystallen aus. Letztere sind kaum löslich in kaltem Wasser, löslich in $^1/_2$ Thl. kochenden Wassers, in 9 Thln. Alkohol von 90 Proc. Durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wird es in Glycose, Isodulcit und Hesperetin gespalten. Das Isohesperidin ist vielleicht identisch mit Aurantiin.

Das Aurantiamarin, dem die bitteren Pomeranzenschalen die Bitterkeit verdanken, ist bisher nur wenig bekannt. Es ist in Wasser und Alkohol löslich, unlöslich in Aether und Chloroform (Tanret).

Aurantiin: $C^{21}H^{26}O^{11} + 4H^2O$ (Hesperidin von De Vry, Naringin), ist in allen Theilen, besonders in den Blüthen von *Citrus decumana* enthalten. Es scheidet sich bei der Darstellung von Neroliöl aus jenen Blüthen, beim Stehen der Destillationsrückstände, in Krystallen ab, welche durch Umkrystallisiren aus kochendem Wasser leicht zu reinigen sind. Das Aurantiin bildet kleine, citronengelbe, intensiv bitter schmeckende, bei 171° C. schmelzende, monokline Krystalle, die sich in 300 Thln. kalten Wassers, leicht in heissem Wasser und in Alkohol lösen. In Aether und Chloroform ist es unlöslich. Durch Eisenchlorid wird es braunroth gefärbt. Durch Natriumamalgam wird das Aurantiin in einen Farbstoff verwandelt, der durch Säuren aus der filtrirten alkalischen Lösung ausgefällt wird und sich dann in Alkohol mit rother Farbe und bläulicher Fluorescenz löst. Durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure zerfällt das Aurantiin in Glycose, Isodulcit und Naringenin: $C^{15}H^{12}O^5$ (Ed. Hoffmann, Will).

Das Naringenin: $C^{15}H^{12}O^5$, bildet, aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, perlmutterglänzende, bei 248° C. schmelzende Blättchen, welche unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol sind. Eisenchlorid und Natriumamalgam rufen die gleichen Reactionen hervor, wie mit Aurantiin. Beim Kochen mit concentrirter Kalilauge zerfällt das Naringenin in Phloroglucin und Para-Cumarsäure: $C^9H^8O^3$.

Limonin: $C^{22}H^{26}O^7$ (Weltzien), ist in den Kernen der Apfelsinen und Citronen enthalten, denen es durch Extraction mit Alkohol entzogen wird. Es bildet ein weisses, aus mikroskopischen Nadeln bestehendes, intensiv bitter schmeckendes, nach Weltzien bei 245°, nach Paternò bei 275° C. schmelzendes Pulver, welches wenig in Wasser und in Aether, leicht in Alkohol und in Essig-

säure löslich ist. Ueber die chemische Natur desselben ist bisher nichts Näheres bekannt.

Murrayin: $C^{18}H^{22}O^{10}$, das Glycosid der *Murraya exotica*, wird erhalten durch Auskochen der Blüthen mit Wasser, Ausziehen der zum Extract eingedampften Abkochungen mit kaltem Wasser und Extrahiren des ungelöst Gebliebenen mit absolutem Alkohol. Aus letzterer Lösung wird hierauf zunächst durch Bleizucker das Murrayetin (s. unten) abgeschieden, sodann das durch Schwefelwasserstoff entbleite Filtrat eingedampft und das sich ausscheidende Murrayin durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol gereinigt Es bildet ein weisses, aus mikroskopischen Nadeln bestehendes, schwach bitter schmeckendes, bei 170° C. schmelzendes Pulver. In kaltem Wasser und in Aether ist es wenig löslich, leicht löslich in kochendem Wasser und in Alkohol. Aus verdünntem Alkohol scheidet es sich häufig als Gallerte ab. Seine Lösung in ätzenden oder kohlensauren Alkalien ist gelb gefärbt und zeigt grünlichblaue Fluorescenz. Beim Erhitzen mit verdünnten Säuren zerfällt es in Glycose und in Murrayetin: $C^{12}H^{12}O^{5}$. Letzteres krystallisirt in rhombischen, bei 110° C. schmelzenden, theilweise sublimirenden Nadeln, die sich wenig in kaltem, leicht in heissem Wasser und in Alkohol lösen. Die Lösungen fluoresciren stark blaugrün, namentlich auf Zusatz von ätzenden oder kohlensauren Alkalien (De Vry, Blas).

Ipomoeïn: $C^{78}H^{132}O^{36}$, nennt N. Kromer ein dem Convolvulin nahe stehendes, in der Wurzel von *Convolvulus panduratus* enthaltenes Glycosid. Das Ipomoeïn, in analoger Weise wie das Convolvulin (s. S. 1279) dargestellt, bildet ein weisses, bei 170° C. schmelzendes Pulver, welches leicht löslich in Alkohol und Essigsäure, unlöslich in Aether, Chloroform und Petroleumäther ist. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit rother Farbe. Beim Kochen mit Barytwasser geht es in Methylcrotonsäure: $C^{5}H^{6}O^{2}$, und in amorphe Ipomeïnsäure: $C^{34}H^{32}O^{18}$, über. Durch Kochen mit verdünnten Mineralsäuren wird das Ipomoeïn in Methylcrotonsäure, Zucker und krystallisirbare Ipomeolsäure: $C^{16}H^{32}O^{3}$, welche bei 60,6° C. schmilzt, gespalten. Bei der Oxydation mit Salpetersäure wird eine bei 98,6° C. schmelzende Sebacinsäure: $C^{10}H^{18}O^{4}$, und eine Valeriansäure: $C^{5}H^{10}O^{2}$, gebildet.

Iridin: $C^{24}H^{26}O^{13}$, das Glycosid der trockenen Wurzel von *Iris florentina*, lässt sich gewinnen, indem man das aus 10 kg Veilchenwurzelpulver bereitete alkoholische Extract mit 2 Liter lauwarmen Wassers aufweicht und diese Flüssigkeit mit 1 Liter eines Gemisches aus Aceton und Chloroform vom specif. Gewicht 0,950 schüttelt. Beim ruhigen Stehen scheidet sich das Iridin in der unteren wässerigen Schicht als amorphe, weisse Masse aus. Letztere ist alsdann zu sammeln, mit Wasser auszuwaschen und zu trocknen. Hierauf wird das Rohiridin noch mit Aether und Ligroïn gewaschen und schliesslich durch Umkrystallisation aus siedendem verdünntem Alkohol (1 Vol. Alkohol, 2 Vol. Wasser) gereinigt. Das Iridin bildet feine, weisse, bei 208° C. schmelzende Nadeln, die sich kaum in Wasser, leicht in heissem Alkohol, gar nicht in Aether und Chloroform lösen. Durch verdünnte alkoholische Schwefelsäure wird es bei 80 bis 100° C. gespalten in Traubenzucker und Irigenin: $C^{18}H^{16}O^{8}$:

$$C^{24}H^{26}O^{13} + H^{2}O = C^{6}H^{12}O^{6} + C^{18}H^{16}O^{8}.$$

Das Irigenin bildet farblose, bei 186° C. schmelzende Rhomboëder, welche schwer löslich in Wasser, leicht löslich in heissem Alkohol, Benzol und Chloroform, fast unlöslich in Aether sind. Eisenchlorid färbt die alkoholische Lösung violett. Durch Erhitzen mit concentrirter Kalilauge wird

das Irigenin gespalten in Ameisensäure, Iridinsäre: $C^{10}H^{12}O^5$, und Iretol: $C^7H^8O^4$.

Die Iridinsäure: $C^6H(CH^3)(O.CH^3)^2(OH)CO.OH$, krystallisirt in farblosen, bei 118° C. schmelzenden Prismen, die bei der trockenen Destillation in CO^2 und Iridol: $C^7H^5(O.CH^3)^2OH$, zerfallen. Das bei 57° C. schmelzende Iridol wird durch CH^3J und KOH in Methyliridol: $C^7H^5(O.CH^3)^3$, übergeführt, welches bei der Oxydation mit $KMnO^4$ die bei 168° C. schmelzende Trimethylgallussäure: $C^6H^2(O.CH^3)^3CO.OH$, liefert.

Das Iretol: $C^6H^2(OH)^3O.CH^3$, bildet weisse, bei 186° C. schmelzende Nadeln. Beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure auf 140° geht es in Tetraoxybenzol: $C^6H^2(OH)^4$ (1:2:3:5), eine amorphe, glasartige Masse, über. Natriumamalgam verwandelt das Iretol in Phloroglucin (De Laire, Tiemann).

Leucoglycodrin: $C^{27}H^{42}O^{10}$, findet sich nach E. Merck, neben Leucodrin: $C^{15}H^8(OH)^8$, in den Blättern von *Leucodendron concinuum*, einer am Cap heimischen Proteacee. Zur Darstellung dieser Stoffe wird das alkoholische Extract mit Bleiacetat gefällt, das Filtrat mit H^2S entbleit und alsdann verdunstet. Hierbei scheidet sich zunächst das amorphe Leucoglycodrin und bei weiterem Eindampfen das krystallisirbare Leucodrin ab. Das Leucoglycodrin wird durch wiederholtes Lösen in Alkohol und Fällen mit Aether als ein weisses, amorphes, stark bitter schmeckendes Pulver erhalten. Dasselbe ist in heissem Wasser ziemlich leicht löslich und scheidet sich hieraus beim Erkalten gallertartig ab. Durch Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure wird es in reducirend wirkenden Zucker und in ein braunes Oel verwandelt.

Das Leucodrin krystallisirt in farblosen, bei 212° C. schmelzenden Prismen, welche in kaltem Wasser schwer, in kaltem Alkohol mässig leicht löslich sind. Von Ammoniak und ätzenden Alkalien wird es leicht gelöst. Linksdrehend.

Mit dem Leucodrin ist vielleicht das Proteacin identisch, welches Beck aus den Blättern von *Protea mellifera* isolirte. Letzteres bildet farblose, bei 212° C. schmelzende Prismen, die sich leicht in heissem Wasser, Alkohol und Aether zu bitter schmeckenden Flüssigkeiten lösen. Wenig Eisenchlorid färbt die wässerige Lösung blauviolett.

Loganin: $C^{26}H^{36}O^{14}$ oder $C^{25}H^{34}O^{14}$, findet sich zu 4 bis 5 Proc. in der Pulpa, in der die Samen von *Strychnos nux vomica* eingebettet sind. Letztere wird mit einer heissen Mischung aus 4 Thln. Chloroform und 1 Thl. Alkohol extrahirt und die beim Erkalten ausgeschiedenen Krystalle werden dann aus Alkohol umkrystallisirt. Farblose, bei 215° C. schmelzende Prismen, die leicht in Wasser und in Alkohol, weniger leicht in Chloroform und Aether löslich sind. Mit concentrirter Schwefelsäure erwärmt, löst es sich mit schön rother Farbe, die beim Kochen in Purpur übergeht. Mit verdünnter Schwefelsäure gekocht, wird es in Glycose und in Loganetin gespalten (Dunstan, Short).

Als Lokao oder Chinesisch Grün kommt ein grüner Farbenlack in den Handel, der in China aus den Rinden verschiedener Rhamnusarten dargestellt wird. Nach Cloëz und Guignet enthält das Lokao Lokaïn: $C^{28}H^{34}O^{17}$, dessen Ammoniumverbindung durch Extrahiren des Farbenlacks mit Ammoniumcarbonatlösung gebildet und durch Fällung mit Alkohol in blauen Flocken erhalten wird. Durch verdünnte Schwefelsäure wird das Lokaïn in Glycose und braunes, amorphes Lokaïtin: $C^9H^8O^5$, gespalten. Letzteres ist in Wasser unlöslich; concentrirte Schwefelsäure löst es mit Purpurfarbe.

Nach R. Kayser enthält das Lokao das Calcium- und Aluminiumsalz der Lokaonsäure. Zur Darstellung der Lokaonsäure: $C^{42}H^{48}O^{27}$, wird das Lokao mit Ammoniumcarbonatlösung extrahirt, die Lösung mit Alkohol gefällt und das abgeschiedene blaue Ammoniumsalz der Lokaonsäure mit Oxalsäure zerlegt. Die Lokaonsäure bildet einen tiefblauen, flockigen Niederschlag, der nach dem Trocknen eine blauschwarze Masse liefert, die in Wasser, Alkohol, Aether und Chloroform unlöslich ist. Aetzalkalien lösen sie mit tiefblauer Farbe. Durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wird die Lokaonsäure in Lokaose: $C^6H^{12}O^6$, und Lokansäure: $C^{36}H^{36}O^{21}$, zerlegt. Letztere Säure ist ein violettschwarzes, krystallinisches Pulver, welches unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether und Chloroform ist. In Aetzalkalien löst es sich mit violettblauer Farbe. Beim Kochen mit concentrirter Kalilauge geht die Lokansäure in Phloroglucin und braune Delokansäure: $C^{15}H^9O^6$(?), über.

Lupiniin: $C^{29}H^{32}O^{16} + 7\,H^2O$ [1]), das Glycosid der Lupinen, *Lupinus luteus*, wird der getrockneten Pflanze durch Auskochen mit Alkohol von 50 Proc. entzogen und aus dem Auszug durch Bleiessig gefällt. Der voluminöse Bleiniederschlag wird alsdann gesammelt, ausgewaschen, durch Schwefelwasserstoff zerlegt, die Masse hierauf mit viel Wasser erwärmt, filtrirt und das Filtrat der Krystallisation überlassen. Das Lupiniin scheidet sich als eine gelblichweisse, fein krystallinische Masse ab, welche wenig in kaltem Wasser löslich ist und sich auch in heissem Wasser und in Alkohol nur schwer löst. Ammoniak, Kali- und Natronlauge lösen es leicht mit gelber Farbe auf. Bei längerem Kochen mit Wasser, rascher durch verdünnte Säure wird es in Glycose und gelbes, amorphes, in kaltem und in heissem Wasser unlösliches Lupigenin: $C^{17}H^{12}O^6$, gespalten. Mit Ammoniak geht letzteres eine gelbe, krystallinische, wenig beständige Verbindung: $C^{17}H^{12}O^6 . NH^3 + H^2O$, ein.

Menyanthin: $C^{30}H^{46}O^{14}$ (Kromayer), in den Blättern des Bitterklees, *Menyanthes trifoliata*, enthalten, wird gewonnen, indem man den möglichst concentrirten wässerigen Auszug der getrockneten Pflanze bei 60 bis 70° C. mit gekörnter Knochenkohle bis zur vollständigen Entbitterung digerirt und die mit kaltem Wasser ausgewaschene Kohle alsdann mit Alkohol auskocht. Die heiss filtrirten Auszüge werden alsdann von Alkohol befreit, zum Extract eingedampft, dieses zur Entfernung eines kratzend schmeckenden Bitterstoffes mit Aether ausgeschüttelt und hierauf in wässeriger Lösung mit Gerbsäure gefällt. Den mit Wasser ausgewaschenen Niederschlag von gerbsaurem Menyanthin trocknet man mit Bleiweiss und etwas Alkohol ein, zieht den Rückstand mit Alkohol aus, entfärbt den Auszug durch Thierkohle und verdunstet denselben. Der Rückstand kann durch abermalige Ueberführung in die gerbsaure Verbindung und erneute Zerlegung nöthigenfalls noch weiter gereinigt werden. Das Menyanthin bildet eine gelbliche, bitter schmeckende, neutral reagirende, amorphe Masse, welche bei 60 bis 65° C. erweicht und bei 110 bis 115° C. schmilzt. Es ist schwer löslich in kaltem Wasser, leicht löslich in heissem Wasser und in Alkohol. In Aether ist es unlöslich. Die wässerige Menyanthinlösung wird durch Wismuthjodid-Jodkalium, Jod-Jodkalium, Quecksilberjodid-Jodkalium, Phosphomolybdänsäure, Gerbsäure etc. gefällt. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit gelbbrauner, allmählich in

[1]) Von E. Schulze und J. Barbieri Lupinin (vergl. S. 1468) genannt. Nach Ritthausen enthalten die Samen von *Lupinus luteus*, neben Alkaloiden, Galactit: $C^9H^{18}O^7$; letzterer krystallisirt in dünnen, sechsseitigen, bei 140° C. schmelzenden Blättchen, die leicht in Wasser und Alkohol löslich sind. Bei der Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure liefert der Galactit Galactose.

Violett übergehender Farbe. Beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure zerfällt es nach Kromayer in Zucker und Menyanthol: C^8H^8O:

$$C^{30}H^{46}O^{14} = C^6H^{12}O^6 + 3\,C^8H^8O + 5\,H^2O.$$

Das Menyanthol ist eine flüchtige, bittermandelölartig riechende, aldehydartige Flüssigkeit, welche beim Stehen an der Luft sich in eine krystallisirbare Säure verwandelt.

Nach K. Lendrich kommt dem Menyanthin die Formel $C^{38}H^{50}O^{14}$ zu. Der bei der Spaltung desselben gebildete Zucker soll linksdrehend sein und ein bei 205° C. schmelzendes Osazon liefern; das Menyanthol, welches durch Eisenchlorid violett gefärbt wird, soll zugleich Phenolcharakter besitzen.

Morindin: $C^{27}H^{30}O^{15}$ (Thorpe), kommt in der Wurzelrinde von *Morinda citrifolia* und *M. tinctoria* vor. Zur Darstellung desselben kocht man die Rinde mit Alkohol aus, verdunstet diese Lösung, wäscht das ausgeschiedene Rohmorindin mit Benzol und absolutem Alkohol und krystallisirt es schliesslich aus heissem Alkohol von 50 Proc. um. Das Morindin bildet kleine, gelbe Nadeln, die wenig löslich in kaltem Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether sind. In Kaliumcarbonatlösung löst es sich mit hellrother Farbe, die sich beim Kochen nicht verändert. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit Purpurfarbe. Durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure zerfällt es in Glycose und Morindon:

$$C^{27}H^{30}O^{15} + 2\,H^2O = 2\,C^6H^{12}O^6 + C^{15}H^{10}O^5.$$

Das Morindon: $C^{15}H^{10}O^5$, welches sich neben anderen Methylanthrachinonabkömmlingen auch in dem Wurzelbast von *Morinda umbellata* vorfindet (Perkin, Hummel), bildet rothe, sublimirbare, dem Alizarin ähnliche Nadeln, welche unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether sind. Kaliumcarbonatlösung löst es mit purpurblauer, concentrirte Schwefelsäure mit dunkelblauer Farbe. Durch Eisenchlorid färbt sich die Lösung des Morindons grün. Beim Glühen mit Zinkstaub entsteht Methylanthracen. Das Morindon scheint ein Trioxymethylanthrachinon: $C^{15}H^7O^2(OH)^3$, zu sein.

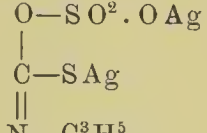
Myronsäure: $C^{10}H^{17}NS^2O^9$, findet sich als Kaliumsalz: $C^{10}H^{16}KNS^2O^9 + H^2O$ (Sinigrin), in den Samen von *Sinapis nigra*, *S. juncea*, *Brassica rapa*, in der Wurzel von *Cochlearia armoracia* und vielleicht noch anderen Cruciferen. Das myronsaure Kalium ist von Bussy 1840 entdeckt und später von Ludwig und Lange, Körner und Will, sowie besonders von J. Gadamer (1897) eingehend untersucht worden. Zur Darstellung dieses Kaliumsalzes kocht man 1 kg gepulverten, entölten Senfsamens in einem Kolben mit $1^1/_2$ kg Alkohol von 85 bis 90 Proc. kurze Zeit, presst die Masse dann heiss aus und wiederholt die gleichen Operationen mit dem Rückstand. Durch diese Operationen wird das fermentartige Myrosin unwirksam gemacht und werden zugleich harzige Extractivstoffe und Sinapin (s. S. 1489), dagegen nur wenig myronsaures Kalium gelöst. Der im Wasserbade scharf ausgetrocknete und zerriebene Presskuchen wird alsdann mit dem dreifachen Gewicht kalten Wassers 12 Stunden lang macerirt, der Auszug abgepresst und der Rückstand in gleicher Weise mit der zweifachen Gewichtsmenge kalten Wassers behandelt. Die gemischten Auszüge werden hierauf unter Zusatz von etwas Baryumcarbonat zum Syrup eingedampft und dieser nach einander mit $1^1/_2$ bis 2 kg und dann mit 1 kg Alkohol von 85 Proc. ausgekocht. Die alkoholischen Auszüge werden nach 24stündigem Stehen filtrirt, der Alkohol abdestillirt und der Rückstand auf flachen Tellern der Krystallisation überlassen. Die nach mehreren Tagen ausgeschiedenen Krystalle rührt man mit Alkohol von 75 Proc. zu einem dünnen Brei an, presst sie ab und krystallisirt sie wiederholt aus siedendem Alkohol von 90 Proc. um.

Ausbeute 1,3 Proc. gegen 3 bis 3,75 Proc. Gesammtgehalt im naturellen Senfsamen (J. Gadamer). Die freie Myronsäure ist in Folge ihrer sehr geringen Beständigkeit kaum bekannt.

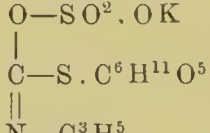
Das myronsaure Kalium: $C^{10}H^{16}KNS^2O^9 + H^2O$, krystallisirt aus Alkohol in kleinen, seidenglänzenden Nadeln, aus Wasser in kurzen, rhombischen Säulen, welche bei 126 bis 127° C. schmelzen. Es ist leicht löslich in Wasser, schwer löslich in verdünntem Alkohol, kaum löslich in absolutem Alkohol, unlöslich in Aether und Chloroform. Linksdrehend. Es ist geruchlos, reagirt neutral und besitzt einen kühlend-bitteren Geschmack. Beim Auflösen des myronsauren Kaliums in starker Salzsäure tritt als Zersetzungsproduct sofort Schwefelsäure auf; beim Kochen damit wird ausserdem Ammoniak, Schwefelwasserstoff und Glycose gebildet. Von Myrosin oder einem frisch bereiteten wässerigen Auszug des weissen Senfs wird es in Glycose, saures Kaliumsulfat und Allylsenföl gespalten:

$$C^{10}H^{16}KNS^2O^9 + H^2O = C^6H^{12}O^6 + KHSO^4 + C^3H^5.NCS.$$

Emulsin, Hefe und Speichel bewirken diese Zersetzung nicht. Die bei der Spaltung des myronsauren Kaliums auftretenden kleinen Mengen von Schwefelkohlenstoff sind auf eine secundäre Zersetzung des Allylsenföls zurückzuführen. Kalilauge vom specif. Gewicht 1,28 wirkt heftig auf das myronsaure Kalium ein und erzeugt Glycose, Ammoniak, Allylsenföl und Cyanallyl. Beim Erhitzen mit Wasser auf 110 bis 120° entsteht kein Allylsenföl, sondern es werden Schwefelwasserstoff, Schwefel, Cyanallyl und Ammoniak gebildet. Chlorbaryum verursacht in der wässerigen Lösung des myronsauren Kaliums keine Fällung, erst beim Kochen tritt allmählich eine Abscheidung von Baryumsulfat ein. Beim Erhitzen des Salzes mit wenig Barytwasser entwickelt sich Senföl unter Abscheidung von Baryumsulfat. Versetzt man die concentrirte wässerige Lösung des Salzes mit Silbernitratlösung, so entsteht neben Glycose allmählich ein weisser, käsiger Niederschlag der Verbindung $[C^3H^5.NCS, Ag^2SO^4 + H^2O]$. Letztere zerfällt beim Erhitzen für sich oder mit Wasser in Silbersulfat, Senföl, Schwefelsilber und Cyanallyl. In Ammoniak löst sich diese Silberverbindung zunächst klar auf; nach kurzer Zeit scheiden sich jedoch aus dieser Lösung schön glänzende, nadelförmige Krystalle der Verbindung $C^3H^5.NCS, Ag^2SO^4 + 2NH^3$ aus. Letztere ist weit beständiger, als das ursprüngliche Silbersalz. Dem Senfölsilbersulfat und dem myronsauren Kalium kommen nach J. Gadamer folgende Formeln zu:



Senfölsilbersulfat



Myronsaures Kalium.

Ononin: $C^{30}H^{34}O^{13}$, wird aus der getrockneten Wurzel von *Ononis spinosa* dargestellt, indem man dieselbe mit Wasser auskocht, die Abkochung mit Bleiacetat ausfällt und das Filtrat mit Schwefelwasserstoff behandelt. Das ausfallende Schwefelblei reisst alles Ononin mit nieder; nach dem Auswaschen und Trocknen kann es dem Niederschlag durch wiederholtes Auskochen mit Alkohol entzogen werden. Die bei dem Verdunsten der alkoholischen Auszüge sich ausscheidenden Krystalle sind schliesslich durch Umkrystallisation aus Alkohol unter Anwendung von Thierkohle zu reinigen. Das Ononin bildet farb- und geruchlose, bei 235° C. schmelzende, mikroskopische Nadeln oder Blättchen, welche unlöslich in kaltem, wenig löslich in sieden-

dem Wasser, kaltem Alkohol und Aether sind. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit rothgelber, allmählich kirschroth werdender Farbe. Concentrirte Salpetersäure erzeugt unter Gelbfärbung Oxalsäure. Beim Kochen mit verdünnten Säuren zerfällt es in Glycose und Formonetin: $C^{24}H^{20}O^6$, beim Kochen mit Barytwasser in Ameisensäure und Onospin: $C^{29}H^{34}O^{12}$ (Hlasiwetz):

$$C^{30}H^{34}O^{13} = C^{24}H^{20}O^6 + C^6H^{12}O^6 + H^2O$$
$$C^{30}H^{34}O^{13} + H^2O = C^{29}H^{34}O^{12} + CH^2O^2.$$

Das Formonetin bildet kleine, in Wasser und Aether fast unlösliche, in siedendem Alkohol leicht lösliche Krystalle, die sich mit concentrirter Schwefelsäure violett färben. Beim Kochen mit Barytwasser wird es in Ameisensäure und krystallisirbares Ononetin: $C^{23}H^{22}O^6$, gespalten:

$$C^{24}H^{20}O^6 + 2H^2O = CH^2O^2 + C^{23}H^{22}O^6.$$

Das Ononetin krystallisirt in farblosen, kleinen, nach Hlasiwetz bei 120° C., nach v. Hemmelmayr bei 144 bis 148° C. schmelzenden Prismen, welche schwer in Wasser und in Aether, leicht in Alkohol und alkalischen Flüssigkeiten löslich sind. Die ammoniakalische Lösung desselben färbt sich an der Luft allmälig dunkelgrün; Salzsäure scheidet daraus dunkelrothe Flocken ab. Mit Eisenchlorid färbt sich das Ononetin dunkelkirschroth, mit Braunstein und Schwefelsäure schön roth.

Das Onospin bildet farblose, mikroskopische, zu einer glänzenden Masse zusammentrocknende, bei 172° C. schmelzende Krystalle. Nach dem Schmelzen und Wiedererstarren zeigt es einen bitterlich-adstringirenden Geschmack. In kochendem Wasser, in Alkohol und in Aetzalkalien ist es leicht löslich, in Aether unlöslich. Gegen Eisenchlorid und gegen Braunstein und Schwefelsäure verhält es sich wie das Ononetin, in welches es auch beim Kochen mit verdünnten Säuren, unter Abspaltung von Glycose, übergeht:

$$C^{29}H^{34}O^{12} = C^{23}H^{22}O^6 + C^6H^{12}O^6.$$

Nach v. Hemmelmayr kommt dem Onospin die Formel $C^{28}H^{32}O^{12}$ und dem Ononetin die Formel $C^{22}H^{20}O^6$ zu.

Das amorphe, dem Glycyrrhizin ähnliche Ononid (Ononisglycyrrhizin): $C^{18}H^{22}O^8$ (?), welches sich neben Ononin in der Wurzel von *Ononis spinosa* findet, ist bis jetzt kaum bekannt.

Onocerin: $C^{26}H^{42}(OH)^2$, Onocol, ist ein phytosterinartiger Körper, welcher neben Ononin in der Ononiswurzel vorkommt. Dasselbe bleibt beim Behandeln des eingedickten alkoholischen Extractes mit Alkohol von 60 Proc. ungelöst. Aus heissem, absolutem Alkohol oder Essigäther krystallisirt es in kleinen, farblosen, bei 232° C. schmelzenden Prismen. Bei der Oxydation mit Chromsäure wird es in ein Keton $C^{26}H^{40}O^2$, Onoketon, verwandelt. Letzteres krystallisirt in farblosen, bei 186 bis 187° C. schmelzenden Nadeln (Thoms).

Paridin: $C^{16}H^{28}O^7 + 2H^2O$, und Paristyphnin: $C^{38}H^{64}O^{18}$, kommen nach Walz in den Blättern und besonders in der Wurzel von *Paris quadrifolia* vor. Zu ihrer Darstellung erschöpft man die gepulverte, zuvor mit warmem, 2 Proc. Essigsäure enthaltendem Wasser ausgezogene Pflanze mit Alkohol von 85 Proc., concentrirt die erhaltene Tinctur, bis der Rückstand zu einer beim Erwärmen krystallinisch werdenden Gallerte erstarrt. Letztere liefert nach dem Abpressen und Umkrystallisiren aus heissem Alkohol das Paridin, wogegen das Paristyphnin in der Mutterlauge verbleibt. Diese neutralisirt man mit Ammoniak, fällt sie mit Gerbsäure, wäscht den nach einigen Tagen ausgeschiedenen Niederschlag mit Wasser und digerirt ihn in alkoholischer Lösung mit Bleioxyd. Das gerbsäurefreie, durch Schwefelwasser-

stoff entbleite Filtrat hinterlässt beim Verdunsten ein Gemisch von Paridin, Paristyphnin und Fett, von denen letzteres durch Behandlung mit Aether, das Paridin durch wiederholtes Lösen in Wasser und Verdunstenlassen, wobei es auskrystallisirt, entfernt wird. Der Rückstand wird endlich in Alkohol gelöst, die Lösung durch Thierkohle entfärbt und freiwillig verdunstet. Das Paridin bildet weisse, seidenglänzende, neutral reagirende Nadeln von kratzendem, nicht bitterem Geschmack. Es löst sich bei 15° C. in etwa 70 Thln. Wasser (nach anderen Angaben viel weniger), in 50 Thln. Alkohol von 94 Proc., kaum in Aether. Die Lösungen schäumen stark beim Schütteln. Beim Kochen mit Salzsäure in alkoholischer Lösung zerfällt es in Glycose und harzartiges Paridol: $C^{26}H^{46}O^{9}$.

Das Paristyphnin: ist ein gelblichweisses, amorphes, ekelhaft bitter und kratzend schmeckendes Pulver, dessen Staub zum Niesen reizt. Es löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Ammoniak, nicht aber in Aether. Durch heisse, verdünnte Schwefelsäure zerfällt es zunächst in Glycose und Paridin, bei weiterer Einwirkung wird letzteres alsdann in Paridol und Glycose gespalten (s. oben).

Periplocin: $C^{30}H^{48}O^{12}$, ist der wirksame Bestandtheil (Herzmittel) der Rinde von *Periploca graeca* (E. Lehmann). Zur Darstellung desselben wird die Rinde bei 50° C. mit Alkohol von 85 Proc. extrahirt, der Alkohol von den Auszügen abdestillirt und das sich ausscheidende Harz zunächst mechanisch und dann durch Ausschütteln mit Petroleumäther, Benzol und Aether entfernt. Aus dem mit Wasser verdünnten Extract wird hierauf das Glycosid bei 7 bis 8° C. durch Tannin gefällt, der Niederschlag mit Wasser ausgewaschen, mit Bleihydroxyd zerlegt und das Gemisch zunächst mit warmem Wasser und dann mit Alkohol ausgezogen. Der wässerige Auszug liefert beim vorsichtigen Eindampfen direct farblose Krystalle von Periplocin. Der alkoholische Auszug hinterlässt zunächst eine amorphe Masse, die jedoch durch Lösen in wenig warmem Wasser in krystallisirtes Periplocin verwandelt werden kann.

Das Periplocin bildet feine, farblose, sehr bitter schmeckende, bei 205° schmelzende Nadeln, die leicht in Alkohol, schwieriger in Wasser löslich sind. Aether, Chloroform, Benzol und Petroleumäther lösen nur Spuren davon. Rechtsdrehend. Concentrirte Schwefelsäure färbt das Periplocin ziegelroth, allmählich nimmt die Lösung eine violette und schliesslich tief blaue Färbung an. Beim Kochen mit verdünnten Mineralsäuren wird es gespalten in Periplogenin: $C^{24}H^{34}O^{5}$, und einen glycoseähnlichen Zucker.

Periplogenin krystallisirt in farblosen, bei 185° C. schmelzenden, monoklinen Prismen, die fast unlöslich in Wasser, löslich aber in Alkohol, Aether und Chloroform sind. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit indigblauer Farbe.

Phillyrin: $C^{27}H^{34}O^{11} + 1^{1}/_{2}H^{2}O$, ist in der Rinde, weniger in den Blättern von *Phillyrea latifolia*, *Ph. angustifolia* und *Ph. media* enthalten (Carboncini, Bertagnini, de Luca). Zur Darstellung engt man die wässerige Abkochung der Rinde auf das vierfache Gewicht der angewendeten Rinde ein, klärt sie mit Eiweiss und versetzt sie mit Kalkmilch bis zur schwach alkalischen Reaction. Den nach 20 bis 30 Tagen gebildeten Absatz sammelt man, trocknet und pulvert ihn, um denselben mit Alkohol von 55 Proc. auszukochen. Die Auszüge werden hierauf mit Thierkohle entfärbt, von Alkohol befreit und der Krystallisation überlassen. Das Phillyrin krystallisirt aus Wasser oder verdünntem Alkohol in weissen, silberglänzenden, wenig bitter schmeckenden, bei 160° C. schmelzenden Schuppen. Es löst sich

bei 9° C. in 1300 Thln. Wasser und 40 Thln. Alkohol; in der Wärme ist es in jenen Lösungsmitteln leicht löslich. Von Aether wird es nicht gelöst. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit rothvioletter Farbe. Beim Kochen mit verdünnten Säuren zerfällt es in Glycose und in krystallisirbares Phillygenin: $C^{21}H^{24}O^{6}$.

Dem Phillyrin nahe steht anscheinend ein Glycosid: $C^{26}H^{32}O^{11}$, welches sich in den Blättern einiger japanischer Oleaceen (*Olea fragrans*, *Forsythia suspensa* etc.) findet. Es bildet glänzende, bei 184° C. schmelzende Blättchen, die sich in 2000 Thln. kalten und in 8 Thln. siedenden Wassers lösen. In kaltem Alkohol ist es ziemlich leicht löslich, in Aether und Petroleumäther ist es unlöslich. Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure nimmt bald eine purpurviolette Farbe an. Durch Kochen mit verdünnten Säuren zerfällt es in Glycose und einen amorphen Körper: $C^{20}H^{22}O^{6}$ (Eykman).

Phloridzin: $C^{21}H^{24}O^{10} + 2\,H^{2}O$, von de Koninck und Stas 1835 entdeckt, von Strecker, Rochleder, Schiff, Hlasiwetz u. A. näher untersucht, findet sich in der Wurzelrinde des Apfel-, Birn-, Kirsch- und Pflaumenbaumes, weniger reichlich in der Rinde des Stammes und der Zweige dieser Bäume, sowie in den Blättern des Apfelbaumes. Zur Darstellung desselben kocht man die frische, nach dem Abschälen sogleich in Wasser gelegte Wurzelrinde des Apfelbaumes mit schwachem Alkohol aus, destillirt den Alkohol von den Auszügen ab und überlässt den Rückstand der Krystallisation. Die ausgeschiedenen Krystalle werden abgepresst und durch Umkrystallisation aus kochendem Wasser, unter Anwendung von Thierkohle, gereinigt. Ausbeute 3 bis 5 Proc. Das Phloridzin bildet weisse, seidenglänzende, geruchlose, bitterlich-süss schmeckende, neutral reagirende Nadeln, welche wasserhaltig bei 108 bis 109° C. schmelzen, bei 130° C. wieder fest werden, um bei 170 bis 171° C. von Neuem zu schmelzen. Es löst sich in etwa 1000 Thln. kalten Wassers, sehr leicht in kochendem Wasser und in Alkohol, kaum in Aether. Die Lösungen sind linksdrehend. Beim Erhitzen auf 200 bis 235° C. geht es in dunkelrothes, amorphes Rufin: $C^{21}H^{20}O^{8}$, über, welches kaum löslich in kochendem Wasser, leicht löslich in Aetzalkalien ist. Concentrirte Schwefelsäure löst das Phloridzin mit gelber, bei mässiger Wärme in Roth übergehender Farbe. Die Lösungen des Phloridzins in Aetzalkalien absorbiren an der Luft Sauerstoff und färben sich in Folge dessen rothbraun. Ammoniakgas wird von dem Phloridzin in einer Menge von 10 bis 12 Proc. absorbirt; es schmilzt dabei und erstarrt endlich zu einer farblosen Masse. An der Luft nimmt letztere zunächst eine gelbe, dann orange, purpurrothe und endlich blaue Farbe an, indem es in Phloridzeïn-Ammoniak: $C^{21}H^{30}N^{2}O^{13}.NH^{3}$, übergeht:

$$C^{21}H^{24}O^{10} + 3\,NH^{3} + 3\,O = C^{21}H^{30}N^{2}O^{13}.NH^{3}.$$

Letzteres bildet eine amorphe, blaue, kupferglänzende Masse, die in Wasser mit blauer Farbe löslich ist und durch Alkohol aus dieser Lösung wieder gefällt wird. Essigsäure scheidet aus dieser Lösung das Phloridzeïn: $C^{21}H^{30}N^{2}O^{13}$, als eine rothbraune, harzartige Masse ab. Eisenchlorid färbt die Lösung des Phloridzins dunkelviolett. Emulsin wirkt nicht auf Phloridzin ein. Beim Kochen mit verdünnten Säuren zerfällt es in Glycose (Phlorose) und in Phloretin. $C^{15}H^{14}O^{5}$:

$$C^{21}H^{24}O^{10} + H^{2}O = C^{6}H^{12}O^{6} + C^{15}H^{14}O^{5}.$$

Das Phloretin, welches als solches nach Rochleder in kleiner Menge in der Apfelbaumrinde vorkommt, bildet weisse, süss schmeckende, bei 180° C. schmelzende, kleine Blättchen, welche sehr wenig in Wasser und in Aether,

reichlich in Alkohol, Aetzalkalien und in Eisessig löslich sind. Beim Kochen mit Kalilauge wird es in Phloroglucin: $C^6H^6O^3$, und Phloretinsäure: $C^9H^{10}O^3$ (s. S. 1081), gespalten:

$$C^{15}H^{14}O^5 + H^2O = C^6H^6O^3 + C^9H^{10}O^3.$$

Als Isophloridzin: $C^{21}H^{24}O^{10}$, bezeichnet Rochleder ein dem Phloridzin sehr ähnliches Glycosid, welches in den Blättern des Apfelbaumes enthalten sein soll. Nach Schiff ist das Isophloridzin jedoch identisch mit Phloridzin.

Piceïn: $C^{14}H^{18}O^7 + H^2O$, nennt Tanret ein Glycosid, welches in den frischen Trieben von *Pinus picea* zu 0,05 bis 0,3 Proc. vorkommen soll. Zur Darstellung des Piceïns werden diese Triebe mit Wasser, welches etwas $NaHCO^3$ (5 g pro Kilogramm der Triebe) enthält, extrahirt, dieser Auszug mit Bleiessig und das Filtrat des hierdurch erzeugten Niederschlages mit ammoniakalischer Bleiacetatlösung ausgefällt. Letztere Fällung wird hierauf durch Digestion mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt, die erzielte Lösung mit Magnesia usta neutralisirt, zum dünnen Syrup eingedampft und dieser, nachdem in demselben noch ein Drittel seines Gewichtes Magnesiumsulfat aufgelöst ist, durch Ausschütteln mit Essigäther von Piceïn befreit. Der nach dem Abdestilliren des Essigäthers verbleibende Rückstand ist mit kaltem absolutem Alkohol zu waschen und das Ungelöste schliesslich aus siedendem absolutem Alkohol umzukrystallisiren.

Das Piceïn krystallisirt in seidenglänzenden, bitter schmeckenden Nadeln, die mässig leicht in Wasser (1 : 50) und in Alkohol löslich sind. Wasserfrei schmilzt es bei 198° C. Durch Emulsin und durch verdünnte Säure wird es in Traubenzucker und Piceol: $C^8H^8O^2$, gespalten:

$$C^{14}H^{18}O^7 + H^2O = C^6H^{12}O^6 + C^8H^8O^2.$$

Das Piceol schmilzt bei 109° C. Es löst sich in Wasser zu einer Flüssigkeit, die durch Eisenchlorid violett gefärbt wird. Mit Aetzalkalien liefert es krystallisirbare Verbindungen, die durch CO^2 zersetzt werden.

Populin: $C^{20}H^{22}O^8 + 2\,H^2O$ oder $C^{13}H^{17}(C^7H^5O)O^7 + 2H^2O$ (Benzoylsalicin), ist in der Rinde, den Knospen und in den Blättern von *Populus tremula, P. alba* und *P. graeca* enthalten (Braconnot, Piccard). Zur Darstellung desselben kocht man das Laub der Zitterpappel mit Wasser aus, versetzt den Auszug mit Bleiessig, entbleit das Filtrat mit Schwefelwasserstoff, dampft zum Syrup ein und überlässt letzteren der Krystallisation. Die allmählich ausgeschiedenen Krystalle werden ausgepresst und aus heissem Wasser, unter Anwendung von etwas Thierkohle, umkrystallisirt. Künstlich wird dasselbe durch Zusammenschmelzen von Salicin mit Benzoësäureanhydrid gebildet (Schiff):

$$2\,C^{13}H^{18}O^7 + (C^7H^5O)^2O = 2\,C^{13}H^{17}(C^7H^5O)O^7 + H^2O.$$

Das Populin bildet feine, weisse, süsslich schmeckende Nadeln, welche entwässert bei 180° C. schmelzen. Es löst sich bei 15° C. in 2400 Thln. Wasser und 100 Thln. absoluten Alkohols. An kochendem Wasser erfordert es 42 Thle. zur Lösung; auch von kochendem Alkohol, sowie von Eisessig wird es leicht gelöst, sehr wenig dagegen von Aether. Seine Lösungen sind linksdrehend. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit dunkelrother Farbe. Aus seiner Auflösung in kalter Salpetersäure von 1,3 specif. Gewicht scheiden sich allmählich Nadeln von Benzoylhelicin: $C^{13}H^{15}(C^7H^5O)O^7$, aus; beim Erwärmen werden dagegen Nitrobenzoësäure, Pikrinsäure und Oxalsäure gebildet. Beim Kochen mit Baryt- oder Kalkwasser zerfällt es in Benzoësäure und Salicin. Kaliumdichromat und Schwefelsäure erzeugen viel Salicylsäure-

aldehyd. Beim Kochen mit verdünnten Säuren zerfällt das Populin in Glycose, Benzoësäure und Saliretin: $C^{14}H^{14}O^3$ (s. Salicin); als intermediäres Product tritt hierbei, ebenso wie bei dem Salicin, Saligenin: $C^7H^8O^2$, auf. Von Emulsin wird es nicht angegriffen, wohl aber, unter Bildung von Glycose, Saligenin und Calciumlactat, wenn es mit faulem Käse und Kreide längere Zeit in Berührung bleibt.

Quercitrin: $C^{21}H^{22}O^{12} + 2H^2O$, Quercitrinsäure, Quercimelin, findet sich in der Quercitronrinde, der von der Oberhaut befreiten Rinde von *Quercus tinctoria* (Bolley), in den Blättern, Blüthen und Samen der Rosskastanie (Rochleder), in den Weinblättern (Neubauer), in den Blättern von *Fraxinus excelsior* (Gintl), im Hopfen (Wagner), im Sumach (Löwe), im Thee (Hlasiwetz, Malin) etc. Mit der Untersuchung des Quercitrins beschäftigten sich besonders Hlasiwetz, Liebermann, Herzig. Zur Darstellung desselben wird die zerkleinerte Quercitronrinde sechs Stunden lang mit 5 bis 6 Thln. Alkohol von 85 Proc. gekocht, der Auszug durch Abdestilliren des Alkohols auf die Hälfte eingeengt, dann die Verunreinigungen, unter Zusatz von nicht zu wenig Eisessig, durch alkoholische (nicht überschüssige) Bleiacetatlösung ausgefällt, das Filtrat hierauf durch Schwefelwasserstoff entbleit und zur Trockne verdampft. Der Rückstand wird alsdann mit Alkohol aufgenommen, aus der filtrirten Lösung das Quercitrin durch Wasser gefällt und der Niederschlag endlich noch vier- bis fünfmal aus siedendem Wasser umkrystallisirt. Dem durch Bleiacetat erzeugten Niederschlag kann das noch beigemengte Quercitrin durch Auskochen mit essigsäurehaltigem Wasser entzogen werden. Das Quercitrin bildet schwefelgelbe, glänzende, geruchlose, in alkoholischer Lösung bitter schmeckende Nadeln oder Blättchen, welche bei 168° C. schmelzen. Bei 100° C. verliert es 2 Mol. Krystallwasser. Es löst sich in 2485 Thln. kalten und in 143 Thln. kochenden Wassers. In Alkohol, besonders in absolutem, ist es leicht löslich, dagegen wird von Aether nur wenig aufgenommen. Ammoniak und verdünnte Aetzalkalien lösen es leicht auf. Die wässerige und alkoholische Lösung des Quercitrins wird durch Eisenchlorid dunkelgrün gefärbt. Durch Bleizucker und Bleiessig wird es ziemlich vollständig gefällt, jedoch lösen sich die Niederschläge in Essigsäure leicht auf. Beim Erwärmen mit starker Salpetersäure wird besonders Oxalsäure gebildet. Der trocknen Destillation unterworfen, liefert es Quercetin (s. unten) und brenzliche Producte. Emulsin ist ohne Einwirkung auf Quercitrin. Beim Kochen mit verdünnten Mineralsäuren wird es gespalten in Isodulcit: $C^6H^{14}O^6$, und Quercetin: $C^{15}H^{10}O^7$ (Herzig):

$$C^{21}H^{22}O^{12} + H^2O = C^{15}H^{10}O^7 + C^6H^{14}O^6.$$

Dem Quercitrin scheinen nahe zu stehen das Myrticolorin: $C^{27}H^{28}O^{16}$, der Farbstoff der Blätter von *Eucalyptus macrophyncha* (H. G. Smith), und das Osyritin der Blätter von *Osyris compressa* (Perkin), die beide bei der Hydrolyse Quercetin liefern.

Quercetin: $C^{15}H^{10}O^7 + 2H^2O$ (Meletin, Quercetinsäure), kommt nach Bolley fertig gebildet vor in den persischen Gelbbeeren (von *Rhamnus amygdalina* etc.), den Beeren von *Hippophaë rhamnoïdes*, dem Kernholz von *Rhus Cotinus* (Fisetholz), der Stammrinde des Apfelbaumes, den Blättern und Blüthen der Rosskastanie, den grünen Theilen von *Calluna vulgaris* (Rochleder), den Theeblättern (Hlasiwetz), den Weinblättern (Neubauer), dem Catechu (Löwe), den Blüthen des Goldlacks und des Weissdorns, den Zwiebelschalen (Perkin) etc. Bei der Spaltung von Rutin durch verdünnte Säuren tritt es ebenso wie bei der des Quercitrins als Zersetzungsproduct auf. Das Gleiche scheint der Fall zu sein bei dem Violaquercitrin und dem

Thujin (s. dort). Zur Darstellung des Quercetins kocht man am geeignetsten die wässerige Lösung des Quercitrins mehrere Stunden lang mit sehr wenig verdünnter Schwefelsäure. Beim Erkalten scheidet sich dann das Quercetin als schön gelbes, krystallinisches, aus feinen Nadeln bestehendes, geruchloses, bitter schmeckendes Pulver ab. Es ist wenig in kochendem, fast gar nicht in kaltem Wasser löslich. An kaltem, absolutem Alkohol erfordert es 229 Thle., an siedendem 18 Thle. zur Lösung. Aether löst nur sehr wenig davon auf, wogegen Ammoniak und verdünnte Aetzalkalien es leicht mit goldgelber Farbe lösen. Es enthält 2 Mol. H^2O, die bei 100° C. entweichen. Bei raschem Erhitzen schmilzt es unzersetzt über 250° C.; bei höherer Temperatur sublimirt es unter theilweiser Verkohlung. Eisenchlorid ruft in alkoholischer Lösung eine dunkelgrüne, beim Erwärmen in Roth übergehende Färbung hervor. Von kochender, wässeriger Salzsäure wird es nicht zersetzt; Salpetersäure erzeugt Oxalsäure und wenig Pikrinsäure. Wird das Quercetin mit Kalihydrat bis zur starken Wasserstoffentwickelung geschmolzen, so enthält die Schmelze nur Phloroglucin (Querciglucin) und Protocatechusäure. Ob die von Hlasiwetz und Pfaundler durch kürzeres Schmelzen von Quercetin mit Kalihydrat gewonnenen Verbindungen, Quercimerinsäure: $C^8H^6O^5 + H^2O$, und Paradatiscetin oder Paradiscetin: $C^{15}H^{10}O^6$, wirklich chemische Individuen sind, ist noch zweifelhaft. Phloroglucin und Protocatechusäure entstehen schon aus dem Quercetin, wenn dasselbe mit alkoholischer Kalilauge gekocht wird, oder wenn dasselbe mit wässeriger Kalilauge an der Luft steht (Herzig). Bei Einwirkung von Natriumamalgam auf eine alkalische Lösung von Quercetin werden Phloroglucin und zwei krystallisirbare Säuren, $C^{13}H^{12}O^5$ und $C^7H^8O^3$, gebildet, in saurer Lösung entsteht dagegen ein rother, mit Aetzalkalien sich grün färbender Körper, das Paracarthamin, welches leicht wieder in Quercitrin zurückverwandelt werden kann (?).

Wird das Quercetin mit Kalihydrat, Jodmethyl und Methylalkohol erhitzt, so geht es in Methylquercetin: $C^{15}H^6O^3(O.CH^3)^4$, über. Letzteres krystallisirt aus Alkohol in langen, goldgelben, bei 156 bis 157° C. schmelzenden Nadeln, die sehr schwer in Alkohol löslich sind. Das entsprechend dargestellte Aethylquercetin: $C^{15}H^6O^3(O.C^2H^5)^4$, schmilzt bei 120 bis 122° C.; es ist dem Hexamethylquercetin sehr ähnlich.

Durch Kochen des Quercetins mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat wird das in Nadeln krystallisirende Acetylquercetin: $C^{15}H^5O^2(O.C^2H^3O)^5$, gebildet; Schmelzp. 189 bis 191° C. Durch Zutröpfeln von Brom (2 Mol.) zu dem in Eisessig suspendirten Quercetin wird anscheinend Dibromquercetin: $C^{15}H^8Br^2O^7$, erzeugt, welches in gelben, in absolutem Alkohol sehr schwer löslichen, bei 236 bis 237° C. schmelzenden Nadeln krystallisirt.

Rhinantin: $C^{29}H^{52}O^{20}$ nach Ludwig, $C^{32}H^{56}O^{20}$ nach Phipson, ist in dem Samen von *Alectorolophus hirsutus, A. major, A. minor, Melampyrum cristatum, Euphrasia Odontites, Pedicularis palustris,* in den Stengeln und Blättern von *Antirrhinum majus* etc. enthalten. Zur Darstellung desselben kocht man die Samen von *A. hirsutus* mit Alkohol von 90 Proc. aus, verdampft den Auszug zum Extract, löst dieses in Wasser auf, filtrirt die Lösung durch ein feuchtes Filter und verdampft dieselbe abermals zum Syrup. Letzteren behandelt man alsdann mit einer reichlichen Menge absoluten Alkohols, fügt zum Filtrat Aether zu, giesst die nach tüchtigem Schütteln und längerem Stehen sich bildende obere, weniger gefärbte Schicht ab, wäscht die untere Schicht mit Aether-Alkohol nach und concentrirt die gemischten Flüssigkeiten im Wasserbade. Die beim Erkalten sich ausscheidenden braunen Krystalle von Rhinanthin sind schliesslich durch wiederholte Umkrystalli-

sation aus Alkohol unter Zusatz von Thierkohle zu reinigen. Das Rhinanthin bildet farblose, geruchlose, glänzende, bittersüss schmeckende Nadeln, welche leicht in Wasser und Alkohol löslich sind. Die alkoholische Lösung desselben nimmt beim Erwärmen mit Salzsäure oder Schwefelsäure eine tief blaugrüne Färbung an. Beim Kochen mit verdünnten, wässerigen Mineralsäuren wird es in Glycose und schwarzbraunes Rhinanthogenin: $C^{12}H^{10}O^4$, gespalten.

Die Gegenwart von Rhinanthin, bezüglich der dasselbe enthaltenden Unkrautsamen im Brot verräth sich durch eine röthliche bis braunviolette Färbung desselben. Zum Nachweis des Rhinanthins im Mehl kocht man es mit Alkohol aus, versetzt den Auszug mit Salzsäure, kocht einige Zeit und lässt alsdann erkalten. Beim Erkalten tritt bei Gegenwart von Rhinanthin eine mehr oder minder intensive Grünfärbung (nach Hartwich noch bei $^1/_{20}$ Proc.) ein. Schüttelt man alsdann diese mit Wasser verdünnte, alkoholische Lösung mit Chloroform, so färbt sich letzteres blau oder blaugrün. Zum Nachweis des Rhinanthins im Brot kocht man letzteres längere Zeit mit salzsäurehaltigem Alkohol und beobachtet die beim Erkalten des filtrirten Auszuges auftretende Färbung im Vergleich mit der, welche normales Brot unter den gleichen Bedingungen zeigt.

Robinin: $C^{25}H^{30}O^{16} + 5^1/_2H^2O$ (Zwenger, Dronke), das Glycosid der Blüthen von *Robinia pseudacacia*, wird aus den frischen Acaciablüthen dargestellt, indem man dieselben mit Wasser auskocht, die Auszüge zum Syrup verdunstet und diesen mit Alkohol heiss extrahirt. Von den auf diese Weise erhaltenen Tincturen wird der Alkohol durch Destillation entfernt und der Rückstand der Krystallisation überlassen. Die ausgeschiedenen Krystalle werden alsdann abgepresst, mit kaltem Alkohol gewaschen, hierauf in heissem Wasser gelöst und aus der heissen Lösung durch Bleiacetat Farbstoffe etc. gefällt. Das entbleite Filtrat wird schliesslich abermals zur Krystallisation verdampft. Das Robinin bildet feine, gelbliche, bei 195° C. schmelzende, schwach adstringirend schmeckende Nadeln, welche sich wenig in kaltem, leicht in kochendem Wasser lösen, und zwar mit gelber, auf Zusatz von Säuren verschwindender Farbe. In Ammoniak, wässerigen, kohlensauren und ätzenden Alkalien, sowie in siedendem Alkohol ist es leicht mit gelber Farbe löslich. Von Aether wird es nicht gelöst. Eisenchlorid ruft eine dunkelbraune Färbung, Bleiessig eine gelbe Färbung hervor. Neutrales Bleiacetat bewirkt keine Fällung. Concentrirte Salpetersäure erzeugt Oxalsäure und Pikrinsäure. Beim Kochen mit verdünnten Säuren zerfällt es in Isodulcit: $C^6H^{14}O^6$, und in einen dem Quercetin ähnlichen, jedoch nicht damit identischen (E. Schmidt) Farbstoff: $C^{15}H^{10}O^6$. Emulsin wirkt nicht darauf ein.

Rubierythrinsäure: $C^{26}H^{28}O^{14}$, ist in der Krappwurzel (von *Rubia tinctorum*) enthalten (Schunck, Rochleder). Zu ihrer Darstellung kocht man die Wurzel mit Wasser aus und fällt den Auszug zunächst mit Bleizucker, dann mit Bleiessig unter Vermeidung eines Ueberschusses. Der zweite Niederschlag, welcher die Rubierythrinsäure enthält, wird unter Wasser mit Schwefelwasserstoff zersetzt, das Gemisch aus Schwefelblei und Rubierythrinsäure mit Wasser ausgewaschen und endlich mit Alkohol ausgekocht. Die stark eingeengten alkoholischen Auszüge versetzt man hierauf mit Wasser und wenig Barytwasser, filtrirt den entstandenen weissen Niederschlag ab und scheidet aus dem Filtrat durch weiteren Barytzusatz die Rubierythrinsäure als Baryumsalz in kirschrothen Flocken ab. Letzteres wird alsdann durch Lösen in verdünnter Essigsäure und Fällen der mit Ammoniak nahezu neutralisirten Lösung mit Bleiessig in das Bleisalz verwandelt, dieses mit verdünntem Alkohol ausgewaschen und dann, in starkem Alkohol suspendirt.

durch Schwefelwasserstoff zerlegt. Die heiss filtrirte Flüssigkeit scheidet beim Verdunsten die Rubierythrinsäure in Krystallen aus, die nöthigenfalls noch durch Umkrystallisiren aus wenig kochendem Wasser gereinigt werden können. Die Rubierythrinsäure bildet gelbe, seidenglänzende Prismen, welche wenig in kaltem Wasser, leicht in heissem Wasser und Alkohol, schwer in absolutem Alkohol und in Aether löslich sind. In Benzol ist sie fast unlöslich. Aetzalkalien lösen sie mit dunkelrother Farbe. Beim Kochen mit verdünnter Salzsäure zerfällt sie nach Graebe und Liebermann in Glycose und Alizarin: $C^{14}H^8O^4$ (s. S. 1131):

$$C^{26}H^{28}O^{14} + 2\,H^2O = 2\,C^6H^{12}O^6 + C^{14}H^8O^4.$$

Durch Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat geht die Rubierythrinsäure in Octacetylrubierythrinsäure: $C^{26}H^{20}O^6(O.C^2H^3O)^8$, über. Letztere bildet hellgelbe, bei 230° C. schmelzende Nadeln, die schwer löslich in heissem Alkohol, leicht löslich in Eisessig sind.

Ueber das Glycosid des Purpurins, welches neben Rubierythrinsäure in der Krappwurzel vorkommt, ist bis jetzt wenig bekannt. Es ist weit unbeständiger als die Rubierythrinsäure; schon beim Erwärmen mit schwefliger Säure auf 50 bis 60° C. zerfällt es in Glycose und Purpurin: $C^{14}H^8O^5$ (s. S. 1135), wogegen die Rubierythrinsäure hierdurch erst bei 100° C. gespalten wird.

Ausser der Rubierythrinsäure und dem Purpuringlycosid enthält die Krappwurzel nach Schunck und Marchlewski noch Rubiadinglycosid: $C^{21}H^{20}O^9$, welches in gelben, gegen 270° C. schmelzenden Nadeln krystallisirt. Bei der Hydrolyse zerfällt dasselbe in Traubenzucker und Methylpurpuroxanthin, Rubiadin: $C^{15}H^{10}O^4$, welches glänzende, gelbe, bei 290° C. schmelzende Nadeln bildet.

Das amorphe, gummiartige Rubian, welches Rochleder als die Muttersubstanz der Rubierythrinsäure ansieht, ebenso wie die Zersetzungsproducte desselben, die durch das Erythrozym, das Ferment des Krapps, gebildet werden, wie z. B. das Rubiafin, das Rubiagin, das Rubiadipin, die Rubiansäure, das Rubidehydran, das Rubihydran etc., sind vorläufig kaum als chemische Individuen zu betrachten. Das Gleiche gilt von den als Rubianin, Rubiacin, Rubiretin, Verantin, Xanthin, Chlorogenin etc. bezeichneten Krappbestandtheilen.

Das **Munjistin**: $C^{15}H^8O^6$ (Purpuroxanthincarbonsäure), kommt neben Purpurin und Purpuroxanthin in *Rubia sikkimensis*, sowie in dem als Munjeet bezeichneten orientalischen Krapp (von *Rubia munjista*) vor (Perkin, Hummel). Es bildet glänzende, goldgelbe, sublimirbare, bei 231° C. schmelzende, tafelförmige Krystalle. Von kochendem Wasser und von Alkohol wird es leicht gelöst; auch in Aether, Chloroform und Eisessig ist es löslich. In Kalilauge löst es sich mit carmoisinrother Farbe. Bei 232 bis 233° C. zerfällt es in Kohlensäureanhydrid und Purpuroxanthin (s. S. 1134).

Rutin: $C^{25}H^{28}O^{15} + 2^1/_2\,H^2O$ nach Zwenger und Dronke, $C^{27}H^{32}O^{16} + 2\,H^2O$ nach Schunck, $C^{27}H^{30}O^{16} + 2\,H^2O$ nach E. Schmidt und Waljaschko (Rutinsäure, Phytomelin, Melin), findet sich in den Blättern von *Ruta graveolens*, in den Blättern des Buchweizens und in den Kappern, den Blüthenknospen von *Capparis spinosa*. Zur Darstellung desselben kocht man die getrocknete Gartenraute zweimal mit Wasser zwei Stunden lang, presst je die Masse aus, fügt den vereinigten Auszügen etwas Eiweisslösung zu, erwärmt im Dampfbade bis zur Klärung, filtrirt hierauf und überlässt die Flüssigkeit längere Zeit der Ruhe. Das allmählich sich ausscheidende Rutin wird alsdann gesammelt, mit kaltem Wasser gewaschen und wieder-

holt aus kochendem Wasser umkrystallisirt. Das Rutin bildet hellgelbe, schwach glänzende, neutral reagirende, bei 190° C. schmelzende Nadeln, welche bei 100° $\frac{1}{2}$ Mol. Wasser verlieren. Es löst sich kaum in kaltem Wasser, leicht dagegen, und zwar mit blassgelber Farbe, in kochendem Wasser und siedendem Alkohol. In Aether ist es unlöslich. Ammoniak und ätzende Alkalien lösen es leicht mit gelber Farbe auf. Eisenchlorid färbt die Lösung des Rutins dunkelgrün. Die wässerigen und alkoholischen Lösungen desselben werden durch Bleiacetat gelb gefärbt. Beim Kochen mit verdünnten Säuren zerfällt es in Isodulcit: $C^6H^{14}O^6$, Glycose: $C^6H^{12}O^6$, und Quercetin: $C^{15}H^{10}O^7$ (s. S. 1717):

$$C^{27}H^{30}O^{16} + 3\,H^2O = C^{15}H^{10}O^7 + C^6H^{14}O^6 + C^6H^{12}O^6.$$

Mit dem Rutin ist das Sophorin: $C^{27}H^{30}O^{16} + 2\,H^2O$ nach Wachs, das Glycosid der chinesischen Gelbbeeren, der als Waifa bezeichneten unentwickelten Blüthenknospen von *Sophora japonica*, identisch. Dasselbe zerfällt beim Kochen mit verdünnten Säuren in Glycose, Isodulcit und Sophoretin (Quercetin).

Auch das Violaquercitrin: $C^{27}H^{30}O^{16} + 2\,H^2O$ nach Wachs, welches sich in dem Kraute von *Viola tricolor* findet (Mandelin), scheint mit dem Rutin identisch zu sein.

Salicin: $C^{13}H^{18}O^7$, ist von Leroux (1830) entdeckt und zuerst von Piria (1839) eingehend untersucht. Dasselbe kommt in der Rinde vieler, jedoch nicht aller Weiden- und Pappelarten, besonders in *Salix pentandra*, *S. Helix* und *S. praecox*, vor (Braconnot). In geringer Menge findet es sich auch in den Blättern, jungen Zweigen und weiblichen Blüthen der Weiden, in den Blättern der Pappeln (Tischhauser), in den Blüthenknospen von *Spiraea ulmaria* (Buchner), sowie im Castoreum (Wöhler). Zur Darstellung desselben kocht man 3 Thle. zerkleinerter Weidenrinde dreimal mit Wasser aus, dampft die Auszüge auf 9 Thle. ein, digerirt die Flüssigkeit 24 Stunden lang mit 1 Thl. geschlämmter Bleiglätte und verdunstet das durch Schwefelwasserstoff entbleite Filtrat zum Syrup. Das allmählich auskrystallisirende Salicin wird alsdann gesammelt, von der Mutterlauge durch Absaugen und Abpressen möglichst befreit und durch Umkrystallisiren aus Wasser, unter Anwendung von etwas Thierkohle, gereinigt (Duflos). Das Salicin bildet weisse, dem rhombischen System angehörende Nadeln, Blättchen oder Prismen von bitterem Geschmack. Bei 15° C. löst es sich in 28 Thln. Wasser und in etwa ebenso viel Alkohol. In kochendem Wasser, siedendem Alkohol, wässerigen Aetzalkalien und in Eisessig ist es leicht löslich, in Aether dagegen unlöslich. Seine Lösungen sind linksdrehend. Es schmilzt bei 201° C. und zerfällt bei höherer Temperatur in Glycosan und Saliretin (siehe unten). Concentrirte Schwefelsäure löst es mit schön rother Farbe; auf Zusatz von wenig Wasser scheidet diese Lösung unter Entfärbung einen rothen, pulverigen, als Rutilin bezeichneten Körper ab. Salpetersäure erzeugt je nach der Concentration, der Dauer und den Bedingungen der Einwirkung Helicin, Helicoïdin (s. unten), Nitrosalicylsäure, Pikrinsäure und Oxalsäure. Bei der Oxydation mittelst Kaliumdichromat und Schwefelsäure liefert das Salicin Salicylsäurealdehyd (s. S. 1031), Ameisensäure und Kohlensäureanhydrid. Kaliumpermanganat führt das Salicin in verdünnter wässeriger Lösung in Zuckersalicylsäure über; durch verdünnte Säuren wird letztere in Traubenzucker und Salicylsäure gespalten (Tiemann). Eisenchlorid färbt die Lösung des Salicins braun. Durch Emulsin oder durch Speichel wird das Salicin in Glycose und Saligenin: $C^7H^8O^2$ (s. S. 1022), gespalten:

$$C^{13}H^{18}O^7 + H^2O = C^6H^{12}O^6 + C^7H^8O^2.$$

Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure liefert das Salicin Glycose und Saliretin: $C^{14}H^{14}O^3$:

$$2\,C^{13}H^{18}O^7 + H^2O = 2\,C^6H^{12}O^6 + C^{14}H^{14}O^3.$$

Letztere Verbindung entsteht neben Salicylsäure und salicyliger Säure auch beim Kochen von Salicin mit starker Natronlauge. Schmelzende Aetzalkalien erzeugen Salicylsäure und Phenol (Salicon). Chlor führt das in Wasser suspendirte Salicin, je nach den Versuchsbedingungen, in Mono-, Di- und Trichlorsalicin über. Das in feinen Nadeln krystallisirende Monochlorsalicin: $C^{13}H^{17}ClO^7 + 2\,H^2O$, schmilzt bei 154° C. Durch Eintröpfeln von Brom in eine Lösung von Salicin in Wasser (1 : 20) wird Monobromsalicin: $C^{13}H^{17}BrO^7 + 2\,H^2O$, gebildet. Letzteres krystallisirt in glänzenden, bei 170° C. schmelzenden Prismen, die leicht löslich in heissem Wasser und in Alkohol, unlöslich in Aether sind. Chlorjod führt das Salicin in wässeriger Lösung in Monojodsalicin: $C^{13}H^{17}JO^7 + 2\,H^2O$, über, welches in weissen, bei 192° C. schmelzenden Nadeln krystallisirt.

Das Saliretin: $C^{14}H^{14}O^3$ oder $C^6H^4(OH)—CH^2.O.C^6H^4—CH^2.OH$, ist ein gelblichweisser, harzartiger, schmelzbarer Körper, welcher unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Aether ist. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit schön rother Farbe auf. Beim Behandeln mit Chromsäure oder Kaliumpermanganat liefert das Saliretin weder Salicylsäurealdehyd noch Salicylsäure. Wird Saliretin mit Glycerin acht Stunden lang auf 100° erhitzt, so geht es in Salireton: $C^{14}H^{12}O^3$, über. Letzteres bildet farblose, bei 121,5° C. schmelzende Blättchen oder Nadeln, die kaum löslich in kaltem Wasser sind.

Das Helicin: $C^{13}H^{16}O^7 + {}^3/_4\,H^2O$ (Glycosalicylaldehyd), wird erhalten, indem man 10 Thle. Salicin mit 80 Thln. Salpetersäure von 1,161 specif. Gewicht, welche etwas Untersalpetersäure enthält, in flachen Gefässen übergiesst, nach vier bis fünf Stunden die ausgeschiedenen Krystalle sammelt und dieselben aus Wasser umkrystallisirt (Piria, Schiff). Künstlich wird dasselbe erhalten durch Vermischen alkoholischer Lösungen von Acetochlorhydrose: $C^6H^7ClO^5(C^2H^3O)^4$, und Salicylaldehydkalium: $C^7H^5O^2K$ (Michael). Das Helicin bildet weisse, büschelförmige, schwach bitter schmeckende, bei 175° C. schmelzende Nadeln, welche bei 8° C. sich in 64 Thln. Wasser lösen. In kochendem Wasser und in erwärmtem Alkohol ist es leicht löslich, unlöslich dagegen in Aether. Von Eisenchlorid wird es nicht gefärbt. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit orangegelber Farbe. Durch Einwirkung von Aetzalkalien, verdünnten Säuren und Fermenten zerfällt es in Glycose und Salicylaldehyd. Natriumamalgam führt es in Salicin über: künstliches Salicin (Lisenko). Das Helicin trägt den Charakter eines Aldehyds. Mit Acetaldehyd condensirt es sich, bei Gegenwart von wenig Natronlauge, zu Glycocumarsäurealdehyd: $C^{15}H^{18}O^7 + H^2O$, welcher in gelblichen Nadeln krystallisirt. Auch mit Aceton liefert das Helicin, unter den gleichen Bedingungen, Condensationsproducte (Tiemann).

Das Helicoïdin: $C^{26}H^{34}O^{14} + H^2O$, welches entsprechend dem Helicin (s. oben) durch Auflösen von Salicin in Salpetersäure vom specif. Gewicht 1,091 gebildet wird, ist als eine Verbindung von Helicin mit Salicin: $[C^{13}H^{16}O^7 + C^{13}H^{18}O^7]$, zu betrachten. Es bildet farblose, dem Helicin ähnliche Nadeln, die durch Emulsin in Glycose, Salicylaldehyd und Saligenin, durch verdünnte Säuren in Glycose, Salicylaldehyd und Saliretin gespalten werden.

Das Salicin hat zeitweilig als fiebertreibendes Mittel eine beschränkte arzneiliche Anwendung gefunden.

Salinigrin: $C^{13}H^{16}O^7$, findet sich nach Jowett (1 Proc.) in einer als

„schwarze Weidenrinde“ bezeichneten Droge. Weisse, krystallinische, bei 195° C. schmelzende Masse, welche sich bei 15° C. in 52 Thln. Wasser und in 218 Thln. Alkohol löst. Linksdrehend. Concentrirte Schwefelsäure färbt das Salinigrin nicht. Durch verdünnte Säuren wird es in Meta-Oxybenzaldehyd (s. S. 1032) und Traubenzucker gespalten.

Als Saponine oder Saponinsubstanzen fasst man eine grosse Zahl von glycosidischen Stoffen zusammen, welche im Pflanzenreich sehr verbreitet vorkommen. Als gemeinsame Merkmale zeigen dieselben folgende Eigenschaften: die wässerigen Lösungen schäumen stark, schmecken kratzend, hindern fein vertheilte Stoffe am Absetzen und lösen rothe Blutkörperchen auf. Im gepulverten Zustande erregen die Saponine Niesen. Concentrirte Schwefelsäure löst die Saponine mit gelber, allmählich in Roth, bisweilen auch in Violett und Blaugrün übergehender Farbe.

Ob die in ihrem Verhalten einander sehr ähnlichen Saponine Glieder einer homologen Reihe bilden, muss zur Zeit noch dahingestellt bleiben. Der Flückiger'schen Formel $C^nH^{2n-10}O^{18}$ würden sich vorläufig nur wenige Saponine einreihen lassen, z. B. das Chamälirin: $C^{36}H^{62}O^{18}$, der Wurzel von *Chamaelirum luteum*, einer nordamerikanischen Colchicacee (Greene), wogegen sich nach R. Kobert, welcher sich seit 1891, im Verein mit seinen Schülern, dem Studium der Saponine verschiedenen Ursprungs eingehend widmete, durch die Formel $C^nH^{2n-8}O^{10}$ eine ganze Reihe von Saponinsubstanzen ausdrücken lassen; $C^{17}H^{26}O^{10}$: Senegin, Quillaja-Sapotoxin, Struthiin, Githagin (s. unten), Sapindus-Sapotoxin der Früchte von *Sapindus Saponaria* (Kruskal); $C^{18}H^{28}O^{10}$: Assamin der Samen von *Thea chinensis var. assamica* (Boorsma); $C^{19}H^{30}H^{10}$: Quillaja-Saponin, Quillajasäure, Polygalasäure, Herniaria-Saponin (s. unten); $C^{20}H^{32}O^{10}$: Cyclamin(?), (s. S. 1696), Sarsaparill-Saponin (s. S. 1729); $C^{22}H^{36}O^{10}$: Sarsasaponin (s. S. 1729); $C^{26}H^{44}O^{10}$: Smilacin (s. S. 1728).

Eine, nach ihrem Vorkommen als Saponin, Githagin, Monninin, Monesin, Polygalin, Quillajin, Senegin, Struthiin bezeichnete Saponinsubstanz, findet sich in vielen Pflanzen, namentlich in den Sileneen, vor. Sie ist z. B. enthalten in der gewöhnlichen Seifenwurzel, der Wurzel von *Saponaria officinalis* (4 bis 5 Proc.)[1]) der levantinischen Seifenwurzel, der Wurzel von *Gypsophila Struthium* (14 Proc.)[1]), sowie in den Wurzeln mehrerer Dianthus-, Lychnis- und Silenearten. Sie kommt ferner vor in der Wurzel von *Polygala Senega* und von *Monnina polystachia*, in der Rinde von *Quillaja Saponaria* (8,8 Proc.)[1]) und von *Chrysophyllum glycyphleum* (Monesiarinde), in dem Samen der Kornrade, *Agrostemma Githago* (6,5 Proc.)[1]), in den Früchten von *Sapindus Saponaria*, in den Wurzeln der Smilaxarten und wahrscheinlich noch in vielen anderen Pflanzen (z. B. *Anagallis arvensis*, *Arnica montana*, *Arum maculatum*, *Polypodium vulgare* etc.).

1. Saponin aus Seifenwurzel ist das am längsten bekannte Saponin; es wurde 1807 von Schrader in *Saponaria officinalis* entdeckt. Zur Darstellung desselben kocht man die zerkleinerte Seifenwurzel mit Alkohol von 90 bis 91 Proc. aus, sammelt den aus den heiss filtrirten Auszügen nach 24 Stunden abgeschiedenen Niederschlag, wäscht ihn mit Aether und trocknet ihn. Eine weitere Reinigung des auf diese Weise gewonnenen Saponins kann derartig bewirkt werden, dass man dasselbe in wenig Wasser löst, es mit Aetzbaryt fällt und den Niederschlag, nach dem Auswaschen desselben mit Barytwasser, durch Kohlensäure zerlegt. Aus der auf diese Weise erhaltenen wässerigen Saponinlösung wird das Saponin, nach vorhergegangenem

[1]) Nach J. Christophsohn.

Eindampfen, durch Alkohol und Aether gefällt. Dieses Saponin bildet ein weisses Pulver, welches sich leicht in Wasser, wenig in Alkohol, gar nicht in Aether löst. Dem Saponin aus levantinischer Seifenwurzel, *Gypsophila Struthium*, kommt nach Rochleder die Formel $C^{32}H^{54}O^{18}$, nach Kruskal $C^{17}H^{26}O^{10} + H^2O$ zu. Ob dieses Saponin (Struthiin, levantinisches Sapotoxin) mit dem Saponin der Wurzel von *Saponaria officinalis* identisch ist, ist zweifelhaft. Dem Saponin der Wurzel von *Saponaria rubra*, dem Saporubin, kommt nach v. Schulz die Formel $C^{18}H^{28}O^{10}$ zu.

2. Quillaja-Saponin, Quillajin: $C^{19}H^{30}O^{10}$ (nach Stütz). Zur Darstellung des Saponins aus Quillajarinde wird letztere dreimal je fünf Stunden lang mit Wasser ausgekocht, die Auszüge werden zur Extractconsistenz eingedampft und durch Austrocknen auf Porcellanplatten und Zerreiben in Pulverform gebracht. Das pulverige Extract ist hierauf wiederholt mit Alkohol von 80 Proc. am Rückflusskühler auszukochen, und das beim Erkalten ausgeschiedene Rohsaponin aus siedendem Alkohol von 90 Proc. umzukrystallisiren. Letztere Operation ist so oft zu wiederholen, bis das Saponin rein weiss erscheint. In letzterer Gestalt enthält es jedoch immer noch 2,4 Proc. Asche.

Dieses Saponin bildet ein weisses, amorphes, neutral reagirendes, geruchloses, im reinen Zustande geschmackloses Pulver, dessen Staub nicht zum Niesen reizt. Im reinen Zustande ist das Saponin nicht giftig. Das unreine (Quillajasäure, siehe unten, enthaltende) Saponin ist giftig, besitzt stark und anhaltend kratzenden Geschmack und reizt als Staub zum Niesen. In Wasser ist das Saponin leicht löslich. Kalter, starker Alkohol löst nur wenig davon auf; reichlicher wird es von kochendem Alkohol, gar nicht dagegen von Aether gelöst. Die wässerige Lösung schäumt beim Schütteln noch in einer Verdünnung von 1 : 1000 wie Seifenwasser. Concentrirte Schwefelsäure löst es anfänglich mit rothgelber, allmählich in Roth und endlich in Blaugrün übergehender Farbe. Durch Bleizucker und durch Bleiessig wird es gefällt. Baryumhydroxyd erzeugt in concentrirter Lösung einen Niederschlag, nach Stütz $2\,C^{19}H^{30}O^{10} + Ba(OH)^2$, welcher sich in Wasser, nicht aber in Barytwasser löst. Beim Kochen mit verdünnten Säuren wird es allmählich in Glycose und in Sapogenin: $C^{14}H^{22}O^2$, gespalten. Bei Anwendung von Salzsäure findet nur eine unvollständige Spaltung statt; in Folge dessen treten gelatinöse Zwischenproducte (Saponetin) auf.

Das Sapogenin: $C^{14}H^{22}O^2$, Sapogenol, bildet farblose, glänzende, bei 256 bis 258° C. schmelzende Nadeln, welche unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol und in Aether sind. Beim Schmelzen mit Kalihydrat liefert es viel Essigsäure, wenig Buttersäure und einen mit dem Sapogenin isomeren, krystallisirbaren, bei 128° C. schmelzenden Körper.

Durch zweistündiges Kochen mit Essigsäureanhydrid lassen sich in dem Saponin 5 Atome Wasserstoff durch Acetyl ersetzen: $C^{19}H^{25}(C^2H^3O)^5O^{10}$. Durch Einwirkung von Barytwasser lässt sich aus letzterer Verbindung (Ueberführung in das Baryumsalz, siehe oben) reines, d. h. physiologisch unwirksames Saponin erhalten.

Quillajasäure: $C^{19}H^{30}O^{10}$, nennt Kobert die physiologisch wirksame, giftige Modification des Saponins, welche sich durch starken und anhaltend kratzenden Geschmack auszeichnet. Zur Darstellung der Quillajasäure werden die genügend concentrirten und nach dem Absetzen filtrirten, wässerigen Auskochungen der Quillajarinde mit neutralem Bleiacetat im Ueberschuss versetzt, der Niederschlag (*Q*) wird gesammelt und mit Bleiacetat enthaltendem Wasser so lange ausgewaschen, bis im Filtrat durch ammoniakalische Bleiessiglösung keine Fällung mehr bewirkt wird. Hierauf wird der Nieder-

schlag noch mit Alkohol ausgewaschen, alsdann mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt und das Filtrat durch Schwefelwasserstoff vollständig entbleit. Nach abermaligem Filtriren, nöthigenfalls nach Zusatz von etwas Alkohol, dampft man die Flüssigkeit fast zur Trockne ein, nimmt den Rückstand mit siedendem, absolutem Alkohol auf und versetzt das Filtrat vor dem Erkalten mit der vierfachen Menge Chloroform. Nach abermaligem Filtriren scheidet man die Quillajasäure durch Zusatz von Aether im Ueberschuss ab und trocknet den flockigen Niederschlag im Vacuum über Schwefelsäure.

Die Quillajasäure ist eine farblose, amorphe Masse, welche feuchtes Lackmuspapier schwach röthet. Der Staub derselben reizt zum Niesen. In Wasser ist sie leicht löslich, auch von Alkohol wird sie gelöst, nicht dagegen von Aether. Die alkoholische Lösung lässt sich mit dem fünffachen Volum Chloroform mischen, ohne dass Trübung eintritt. Concentrirte Schwefelsäure färbt die Quillajasäure dunkelroth. Durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wird sie gespalten in Glycose und einen dem Sapogenin ähnlichen Körper.

Aus dem Filtrat von obigem Bleiacetatniederschlag (*Q*) kann durch Bleiessig, nach längerem Stehen, eine weitere, sehr giftige Verbindung, das Quillaja-Sapotoxin: $C^{17}H^{26}O^{10} + H^2O$ (nach Kruskal), gefällt werden. Ueber letzteres ist chemisch jedoch bisher nur wenig bekannt. Das aus diesem Bleiniederschlag entsprechend der Quillajasäure dargestellte Sapotoxin bildet ein weisses, amorphes, brennend und kratzend schmeckendes Pulver, dessen Staub zum Niesen reizt. Es löst sich leicht in Wasser, schwer in absolutem Alkohol, gar nicht in Aether. In verdünntem Alkohol löst es sich in der Wärme reichlich auf, ebenso in einem Gemisch aus 1 Thl. absolutem Alkohol und 4 Thln. Chloroform. Diese Lösungen reagiren neutral. Die wässerige Sapotoxinlösung schäumt stark. Concentrirte Schwefelsäure löst das Sapotoxin allmählich mit gelbrother Farbe.

3. Saponine der Senegawurzel. Aus der Wurzel von *Polygala Senega* sind von Atlass, entsprechend der Quillajasäure und dem Sapotoxin, zwei Stoffe isolirt worden, die Polygalasäure: $C^{19}H^{30}O^{10}$, und das Senegin: $C^{17}H^{26}O^{10}$ (nach Kruskal), $C^{32}H^{52}O^{17}$ (nach Funaro), welche in ihrem Verhalten mit ersteren Verbindungen grosse Aehnlichkeit zeigen.

4. Saponin der Kornrade, Githagin, Agrostemma-Sapotoxin: $C^{17}H^{26}O^{10} + H^2O$, ähnelt dem Quillaja-Sapotoxin. Eine der Quillajasäure entsprechende Verbindung ist nach Kruskal in der Kornrade nicht enthalten. Um durch das Vorhandensein dieses Saponins (Githagins) die Kornrade im Mehl nachzuweisen, erhitzt man 500 g Mehl mit 1 Liter Alkohol von 85 Proc., filtrirt heiss, concentrirt den Auszug auf ein kleines Volum und scheidet daraus das Saponin durch absoluten Alkohol und etwas Aether ab. Der Niederschlag wird alsdann nach 12- bis 24stündigem Stehen gesammelt, zur Coagulation beigemengter Eiweissstoffe bei 100° C. getrocknet, hierauf in wenig kaltem Wasser gelöst und aus der filtrirten Lösung das Saponin abermals durch absoluten Alkohol und Aether gefällt. Das abgeschiedene Saponin kennzeichnet sich durch seinen scharfen und kratzenden Geschmack, das Schäumen seiner wässerigen Lösung und seine reducirende Wirkung auf Silber- und Fehling'sche Kupferlösung, auf letztere besonders nach dem Kochen mit Salzsäure (Petermann).

Zum Nachweis von Kornrade etc. im Mehl kann nach Vogl auch das Verhalten desselben gegen eine Mischung von verdünntem Alkohol (von 70 Proc.) mit 5 Proc. Salzsäure dienen. Zu diesem Zweck erwärmt man 10 g des zu prüfenden Mehles mit 30 bis 40 ccm obiger Mischung in einem Reagensglas und beobachtet die Färbung, welche nach einigem Stehen das

sich zu Boden setzende Mehl und die über demselben stehende Flüssigkeit zeigt. Reines Weizen- oder Roggenmehl bleibt bei dieser Behandlung völlig weiss, ebenso erscheint die Flüssigkeit gänzlich farblos, nur bei gröberen Mehlsorten nimmt letztere einen Stich ins Gelbliche an. Gersten- und Hafermehl geben eine strohgelbe, Erbsenmehl eine gesättigt-gelbe Flüssigkeit; Kornrademehl und das Mehl des Taumellolchs (Samen von *Lolium temulentum*) färben dieselbe gesättigt orangegelb, Wicken- und Bohnenmehl schön purpurroth, Mutterkorn blutroth und Rhinanthin (vergl. S. 1719) grün.

Ein dem Saponin ähnliches Glycosid, Herniaria-Saponin: $C^{19}H^{30}O^{10}$ (v. Schulz), ist neben Methylumbelliferon: $C^9H^5(CH^3)O^3$, in dem Kraut von *Herniaria glabra* und *H. hirsuta* enthalten. Zur Darstellung dieser Verbindungen wird das mit Alkohol von 85 Proc. bereitete Extract mit Wasser zum Syrup angerührt und dieser mit Aether ausgeschüttelt. Der nach dem Verdunsten des Aethers verbleibende Rückstand wird dann aus heissem Wasser, unter Anwendung von Thierkohle, umkrystallisirt. Das hierdurch gewonnene Methylumbelliferon (Herniarin) bildet schwach cumarinartig riechende, bei 117 bis 118° C. schmelzende, farblose Krystalle (Barth, Herzig).

Aus dem mit Aether ausgeschüttelten Extract lässt sich durch Fällung mit Alkohol das saponinartige Glycosid abscheiden und durch wiederholtes Auflösen in Wasser und erneutes Fällen mit Alkohol annähernd reinigen. Das hierdurch resultirende grauweisse, stark niesenerregende Pulver soll durch Erhitzen mit verdünnter Salzsäure auf 150° C. in Glycose (?) und eine in Wasser unlösliche Verbindung, die aus Eisessig in farblosen, bei 290° C. schmelzenden Nadeln krystallisirt, Oxysapogenin: $C^{14}H^{22}O^3$, gespalten werden.

Zu den Saponinen scheint auch das Sapotin: $C^{29}H^{52}O^{20}$, nach G. Michand, der Samenkerne von *Achras Sapota*, das Yucca-Saponin: $C^{24}H^{40}O^{10}$, der *Yucca filamentosa* (A. Meyer), sowie das Melanthin (siehe dort) zu gehören. Das Sapotin bildet ein weisses, krystallinisches, in Wasser und in heissem Alkohol lösliches Pulver, dessen Staub zum Niesen reizt. Bei der Hydrolyse soll dasselbe in Glycose und unlösliches Sapotiretin: $C^{17}H^{32}O^{16}$, zerfallen.

Scillaïn findet sich nach v. Jarmersted, neben anderen Stoffen, in der Zwiebel von *Scilla maritima* s. *Urginea Scilla*. Zur Darstellung desselben digerirt man die zerkleinerten, getrockneten Meerzwiebeln ein bis zwei Tage mit Wasser, fällt den filtrirten Auszug mit Bleiessig aus, entbleit das Filtrat durch Schwefelwasserstoff und versetzt es nach dem Eindampfen mit Tanninlösung. Der hierdurch entstandene Niederschlag wird hierauf in Alkohol gelöst, die Lösung mit Zinkoxyd zur Trockne verdampft, der Rückstand mit absolutem Alkohol ausgekocht und die Lösung abermals verdunstet. Das Scillaïn bildet ein gelbliches, amorphes, bitter schmeckendes Pulver, welches schwer löslich in Wasser, Aether und Chloroform, leicht löslich in Alkohol ist. Concentrirte Salzsäure löst es mit rother Farbe. Durch Kochen mit verdünnter Salzsäure wird es in Glycose und ein in Aether lösliches Harz gespalten. Das Scillaïn wirkt ähnlich wie Digitalis.

Das Scillaïn ist vorläufig, ebenso wenig wie die von Merck als Scillipikrin, Scillitoxin und Scillin bezeichneten Scillabestandtheile, als ein chemisches Individuum, sondern als ein Gemenge mehrerer Substanzen zu betrachten. Das Scillipikrin ist ein gelblichweisses, amorphes, bitter schmeckendes, in Wasser leicht lösliches, hygroskopisches Pulver. Das Scillitoxin bildet ein amorphes, zimmtbraunes Pulver, welches in Wasser und in

Aether unlöslich, in Alkohol leicht löslich ist. Concentrirte Schwefelsäure färbt es roth, concentrirte Salpetersäure blassroth. Das Scillin ist eine hellgelbe, krystallinische Masse, die schwer löslich in Wasser, leichter löslich in Alkohol und siedendem Aether ist. Concentrirte Schwefelsäure färbt es rothbraun, concentrirte Salpetersäure in der Kälte gelb und beim Erwärmen dunkelgrün.

Ueber das Sinistrin: $C^6H^{10}O^5$, welches sich in der *Scilla maritima* in beträchtlicher Menge findet, s. S. 866.

Shikimipikrin: $C^7H^{10}O^3$ oder $C^{10}H^{14}O^4$, ist nach Eykman in den Früchten von *Illicium religiosum* enthalten. Es bildet grosse, durchsichtige, bei 200° C. schmelzende Krystalle von stark bitterem Geschmack, die leicht in Wasser löslich sind. Ausser dem Shikimipikrin enthalten diese Früchte ein bei 170° C. siedendes Terpen (Shikimen), Eugenol, Safrol, Protocatechusäure, Shikiminsäure (s. S. 1095) und Shikimin.

Shikimin (s. S. 1679) nennt Eykman den giftigen Bestandtheil des falschen Sternanis, der Früchte von *Illicium religiosum*. Dasselbe soll sternförmig gruppirte, farblose Nadeln bilden, die bei etwa 175° C. schmelzen. Das Shikimin löst sich wenig in kaltem, leichter in heissem Wasser, Alkohol, Aether, Chloroform und Eisessig. In Petroleumäther ist es unlöslich. Die chemische Natur des Shikimins ist nicht näher bekannt.

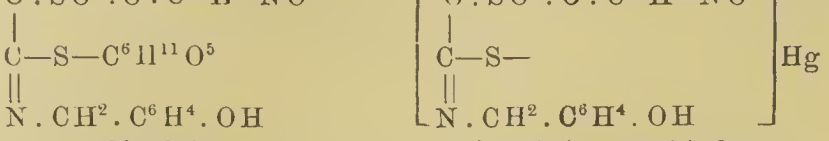
Sinalbin: $C^{30}H^{42}N^2S^2O^{15} + 5H^2O$, ist in den Samen des weissen Senfes enthalten (Will, Laubenheimer, v. Babo, Hirschbrunn, J. Gadamer). Zur Darstellung des Sinalbins wird gepulverter, weisser Senfsamen mit Petroleumbenzin zunächst entfettet und dann, nach dem Trocknen, mit absolutem Alkohol extrahirt, bis der Alkohol nur noch gelb gefärbt erscheint. Hierauf wird das Pulver mit dem doppelten Gewichte Alkohol von 85 bis 90 Proc. mehrmals ausgekocht und jedesmal scharf ausgepresst. Diese Auszüge werden alsdann durch Abdestilliren auf etwa die Hälfte des Volums eingedampft, hierauf filtrirt und zur Krystallisation bei Seite gestellt. Die ausgeschiedenen feinen Nadeln werden in heissem Wasser gelöst, die Lösung mit Thierkohle entfärbt und in heissen Alkohol hineinfiltrirt. Ausbeute 2,5 Proc. (J. Gadamer).

Das Sinalbin bildet kleine, glänzende, schwach gelbliche Nadeln, welche leicht in Wasser, sehr schwer in kaltem, leicht in kochendem (1 : 3,3) Alkohol von 85 Proc. löslich sind. In absolutem Alkohol, Aether und Schwefelkohlenstoff ist es nicht löslich. Linksdrehend. Das Sinalbin schmilzt lufttrocken bei 83 bis 84° C. Durch die geringste Spur eines Alkalis wird es intensiv gelb, durch Salpetersäure vorübergehend roth gefärbt. Beim Kochen mit Natronlauge liefert es Natriumsulfat und Rhodannatrium. In wässeriger Lösung zerfällt es durch Myrosin in Glycose, saures schwefelsaures Sinapin: $C^{16}H^{24}NO^5.HSO^4$ (s. S. 1489), und Sinalbinsenföl: $C^7H^7O.NCS$:

$$C^{30}H^{42}N^2S^2O^{15} + H^2O = C^6H^{12}O^6 + C^{16}H^{24}NO^5.HSO^4 + C^7H^7O.NCS.$$

Die gleiche Umwandlung erleidet das Sinalbin, wenn man den weissen Senfsamen mit Wasser anrührt. Silberlösung erzeugt in Sinalbinlösung nach einiger Zeit einen aus den Silberverbindungen des Sinapins und Sinalbinsenföles bestehenden Niederschlag. Quecksilberchlorid erzeugt nach einiger Zeit einen weissen, krystallinischen Niederschlag, welcher aus einem Gemenge von Sinapinquecksilberchlorid: $C^{16}H^{24}NO^5.Cl + HgCl^2$, und einer Verbindung von Sinapinquecksilbersulfat und Sinalbinsenföl besteht. Quecksilberoxydsulfat erzeugt, unter Abspaltung von Traubenzucker, allmählich einen blassgelben, krystallinischen Niederschlag: $[C^{24}H^{31}N^2S^2O^{10}]^2Hg$, welcher noch die Elemente

des Sinalbinsenföles, des Sinapins und der Schwefelsäure enthält (s. unten). Chlorbaryum erzeugt in Sinalbinlösung keine Abscheidung; erst nach etwa 12stündigem Kochen scheidet sich Baryumsulfat aus, unter gleichzeitiger Bildung von Sinapinchlorid und Para-Oxyphenylessigsäure. Die Constitution des Sinalbins ist der des Sinigrins (s. S. 1712) ähnlich (J. Gadamer):



Sinalbin Quecksilberverbindung.

Das Sinalbinsenföl: $C^7H^7O.NCS$, Para-Oxybenzylsenföl (H. Salkowski): $C^6H^4\begin{cases}OH\\CH^2.NCS\ (1,\ 4)\end{cases}$, wird dem bei der Spaltung des Sinalbins durch Myrosin entstehenden Niederschlag durch Alkohol entzogen. Es bildet ein gelbes, scharf schmeckendes, blasenziehendes Oel, welches sich beim Erhitzen zersetzt. In Wasser ist es fast unlöslich, dagegen leicht löslich in Alkohol und Aether. Nach dem Erwärmen mit Natronlauge oder mit Ammoniak liefert es mit Eisenchlorid die Rhodanreaction.

Skimmin: $C^{15}H^{16}O^8$, ist in dem Holz und der Rinde von *Skimmia japonica* enthalten. Zur Darstellung desselben wird das alkoholische Extract mit wenig Wasser erwärmt, die wässerige Lösung zur Krystallisation bei Seite gestellt und die allmählich ausgeschiedenen krystallinischen Massen werden durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol, unter Anwendung von Thierkohle, gereinigt. Das Skimmin bildet weisse, bei 210° C. schmelzende Nadeln, die wenig löslich in kaltem, leicht löslich in heissem Wasser und in Alkohol sind. Die alkalische Lösung zeigt blaue Fluorescenz. Beim Kochen mit verdünnten Säuren zerfällt es in Zucker und Skimmetin: $C^9H^6O^3$ (Umbelliferon?):

$$C^{15}H^{16}O^8 + H^2O = C^6H^{12}O^6 + C^9H^6O^3.$$

Smilacin: $C^{26}H^{44}O^{10} + 2^1/_2H^2O$ nach v. Schulz, $C^{40}H^{70}O^{18} + xH^2O$ nach Flückiger (Parillin, Pariglin, Parillinsäure), ist in der von verschiedenen Smilaxarten abstammenden Sarsaparillwurzel (0,18 bis 0,19 Proc.) enthalten. *Smilax aspera* und *S. China* enthalten kein Smilacin. Zur Darstellung desselben wird zerkleinerte Sarsaparillwurzel wiederholt mit erwärmtem Alkohol von 90 Proc. ausgezogen, die Auszüge bis zu einem Sechstel vom Gewicht der angewendeten Wurzeln abdestillirt und der Rückstand mit der $1^1/_2$fachen Menge Wasser verdünnt. Das ausgeschiedene Rohsmilacin wird durch Absaugen von der Mutterlauge befreit, mit Alkohol von 20 bis 30 Proc. gewaschen und aus starkem Alkohol, unter Zusatz von etwas Thierkohle, umkrystallisirt. Das Smilacin bildet farblose, bei 177° C. schmelzende Blättchen oder Prismen, welche fast unlöslich in kaltem Wasser, löslich in 20 Thln. kochenden Wassers sind. Die heiss bereitete wässerige Lösung erstarrt auf Zusatz von Alkohol zu einem Krystallbrei. Bei 25° C. löst es sich in 25 Thln. Alkohol von 96 Proc.; reichlicher noch ist es in kochendem Alkohol und in erwärmtem Chloroform löslich. Der Geschmack des Smilacins ist kaum kratzend, auch reizt der Staub desselben nicht zum Niesen: Unterschied von Saponin —. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit gelber, allmählich in Kirschroth übergehender Farbe. Mit einem Gemisch aus concentrirter Schwefelsäure und absolutem Alkohol zu gleichen Theilen färbt es sich in der Wärme grün, allmählich roth und endlich braun. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wird es in Glycose (?) und in krystallinisches, in Wasser unlösliches Parigenin: $C^{28}H^{42}O^4$ nach Flückiger, $C^{28}H^{46}O^4$ nach v. Schulz, gespalten.

Sarsasaponin: $C^{22}H^{36}O^{10} + 2H^2O$ nach v. Schulz, findet sich in den Mutterlaugen des Rohsmilacins (s. oben). Zur Gewinnung desselben versetzt man die durch Ausfällen mit Wasser von Smilacin möglichst befreiten Flüssigkeiten mit Bleiessig, wäscht den hierdurch erzeugten Niederschlag mit Bleiacetat enthaltendem Wasser aus, zerlegt ihn alsdann, nach dem Suspendiren in Wasser, durch H^2S, filtrirt das Schwefelblei von dem mit etwas Alkohol versetzten Liquidum ab, wäscht es aus und trocknet dasselbe. Durch wiederholtes Auskochen des gepulverten Schwefelbleiniederschlages, welcher die Hauptmenge des Sarsasaponins mit enthält, mit starkem Alkohol und Eindampfen dieser Auszüge resultirt das Sarsasaponin in Krystallen. Durch Auswaschen mit absolutem Alkohol und mit Aether, und schliessliches Umkrystallisiren aus wenig siedendem Alkohol ist das Sarsasaponin weiter zu reinigen. Dasselbe bildet dünne, seidenglänzende, bei 220° C. schmelzende Nadeln von brennendem, kratzendem Geschmack. Der Staub reizt zum Niesen. Das Sarsasaponin ist in Wasser leicht löslich, schwer löslich in kaltem Alkohol, unlöslich in Aether. Gegen concentrirte Schwefelsäure, gegen Schwefelsäure und Alkohol, sowie bei der Hydrolyse verhält es sich wie das Smilacin.

Als Sarsaparill-Saponin: $C^{20}H^{32}O^{10} + 2^1/_2 H^2O$, bezeichnet v. Schulz ein amorphes, dem Sarsasaponin sehr ähnliches Saponin der Sarsaparillwurzel.

Als Strophantin wird von Fraser (1874), Hardy, Gallois, Arnaud u. A. der gegen Herzleiden angewendete wirksame Bestandtheil der Samen von *Strophantus hispidus* und *Str. Kombé* bezeichnet. Die Strophantine verschiedenen Ursprungs sind jedoch chemisch und physiologisch nicht identisch. Zur Darstellung des Strophantins werden die zuvor mit Petroleumäther oder mit Schwefelkohlenstoff entfetteten Strophantussamen mit Alkohol extrahirt, der Alkohol von den Auszügen abdestillirt, der Rückstand in Wasser gelöst (W) und die filtrirte Lösung mit Gerbsäure im Ueberschuss gefällt. Der hierdurch erzielte graue Niederschlag wird hierauf gesammelt, mit Wasser gewaschen, noch feucht mit Basisch-Bleiacetat im Ueberschuss gemischt, die Mischung bei mässiger Wärme ausgetrocknet und die Masse mit Alkohol extrahirt. Aus dem filtrirten Auszug ist das Blei durch H^2S zu entfernen und die filtrirte Lösung nach dem Verjagen des H^2S und Entfärben mit etwas Thierkohle zu verdunsten, oder das Strophantin daraus durch Zusatz von viel Aether abzuscheiden (Gerrard, Fraser).

Die Samen von *Strophantus hispidus* liefern hierbei ein amorphes, schwach gelblich gefärbtes, in Wasser leicht lösliches Strophantin. Ausser dieser Verbindung enthalten die Samen von *Str. hispidus* nach Thoms Cholin (s. S. 710) und Trigonellin (s. S. 1329).

Nach Arnaud wird die wässerige, filtrirte Lösung des alkoholischen Extractes (W, siehe oben) der Samen von *Str. Kombé* mit einer kleinen Menge Bleiessig versetzt und dann mit Bleioxyd digerirt. Nach dem Filtriren wird die Lösung durch H^2S entbleit, bei 50° C. zum dünnen Syrup eingedampft und zur Krystallisation bei Seite gestellt. Die allmählich ausgeschiedenen Krystalle sind zu pressen und aus heissem Wasser umzukrystallisiren.

Das Strophantin: $C^{40}H^{66}O^{19} + 3H^2O$ (aus *Str. Kombé*), bildet ein weisses, krystallinisches Pulver oder weisse, wasserfrei bei 170° C. schmelzende Blättchen von neutraler Reaction und intensiv bitterem Geschmack. Es löst sich ziemlich leicht in Wasser, auch in Alkohol ist es leicht löslich; in Aether, Schwefelkohlenstoff und Benzol ist es unlöslich. Die Lösungen sind rechtsdrehend. Concentrirte Schwefelsäure löst das Strophantin mit smaragdgrüner

Farbe. Fügt man zur wässerigen Lösung des Strophantins eine Spur Eisenchlorid und darauf concentrirte Schwefelsäure, so entsteht ein rothbrauner Niederschlag, der nach ein bis zwei Stunden schön dunkelgrüne Färbung annimmt. Durch letztere Reaction lassen sich sehr kleine Mengen von Strophantin nachweisen. Durch Gerbsäure wird das Strophantin gefällt. Silbernitratlösung wird in der Wärme reducirt, nicht dagegen Fehling'sche Kupferlösung.

Beim Erwärmen mit Salzsäure von 0,5 Proc. auf 70 bis 75° C. wird das Strophantin gespalten in Strophantidin: $C^{27}H^{38}O^7 + 2H^2O$, und Strophantobiose-Methyläther: $C^{13}H^{24}O^{10}$ (F. Feist):

$$C^{40}H^{66}O^{19} = [C^{27}H^{38}O^7 + 2H^2O] + C^{13}H^{24}O^{10}.$$

Das Strophantidin krystallisirt aus Methylalkohol in glänzenden, bei 169 bis 170° C. schmelzenden, monoklinen Prismen, die leicht löslich in Alkohol, schwer löslich in Aether, unlöslich in Wasser sind. Rechtsdrehend. In concentrirter Schwefelsäure löst sich das Strophantidin mit ziegelrother Farbe. In Kalilauge löst es sich in der Wärme mit gelber Farbe; Säuren scheiden aus dieser Lösung weisses, in Nadeln krystallisirendes, bei 195° C. schmelzendes Strophantidinsäurelacton: $C^{27}H^{38}O^7 + {}^1/_2H^2O$, und gelbes, krystallinisches, bei 285° C. schmelzendes Anhydrostrophantidinsäurelacton: $C^{27}H^{34}O^5 + 3H^2O$, aus. Durch Oxydation mit $KMnO^4$ in alkalischer Lösung wird das Strophantidin in Strophantsäure: $C^{27}H^{38}O^9$, verwandelt. Letztere bildet farblose, bei 261° C. schmelzende, in Wasser schwer lösliche Nadeln (F. Feist).

Der Strophantobiosemethyläther ist ein weisser, mikrokrystallinischer, bei 207° C. schmelzender Körper, der leicht in Wasser, ziemlich leicht löslich in heissem Alkohol ist. Beim Kochen mit verdünnten Säuren zerfällt er in Methylalkohol: $CH^3.OH$, + Mannose: $C^6H^{12}O^6$, und Isodulcit: $C^6H^{12}O^5$ (F. Feist):

$$C^{13}H^{24}O^{10} + 2H^2O = CH^3.OH + C^6H^{12}O^6 + C^6H^{12}O^5.$$

Pseudostrophantin: $C^{38}H^{58}O^{15}$ nach Kohn und Kulisch, $C^{40}H^{60}O^{16}$ nach Feist, ist von Kohn und Kulisch aus einem auch als *Strophantus Kombé* bezeichneten Strophantussamen nach dem Verfahren von Arnaud (s. oben) isolirt. Dasselbe bildet ein weisses, mikrokrystallinisches, getrocknet bei 179° C. schmelzendes Pulver, welches fast doppelt so stark wirkt, wie das Strophantin. In den Löslichkeitsverhältnissen und in dem Verhalten gegen Schwefelsäure ähnelt das Pseudostrophantin dem Strophantin. Dasselbe ist jedoch optisch inactiv. Durch verdünnte Säuren wird es schwerer gespalten als Strophantin. Das hierbei resultirende Pseudostrophantidin: $C^{27}H^{37}O^6.CH^3$, bildet weisse, bei 195° C. schmelzende, in Wasser unlösliche Nadeln.

Nach Doubigadoux und Durieu soll auch in dem Milchsafte des algerischen Oleanders ein Strophantin vorkommen.

Dem Strophantin stehen in den Eigenschaften und in der Wirkung nahe das Ouabaïn und das Tanghinin.

Ouabaïn: $C^{30}H^{46}O^{12}$, bildet den wirksamen Bestandtheil des von den Somalis benutzten Pfeilgiftes, aus Ouabaïoholz (*Acokanthera Ouabaïo*) dargestellt, sowie der Samen von *Strophantus glaber*. Zur Darstellung des Ouabaïns wird das Ouabaïoholz mit Wasser extrahirt, der Auszug mit Bleiacetat entfärbt und darauf durch H^2S entbleit. Die im Vacuum zum dünnen Syrup eingeengte Flüssigkeit wird alsdann mit dem sechsfachen Volum Alkohol von 85 Proc. aufgekocht und die erzielte Lösung verdunsten gelassen. Die allmählich ausgeschiedenen Krystalle sind aus Alkohol und aus Wasser umzukrystallisiren. Das Ouabaïn bildet farblose, glänzende, rechtwinklige Blätt-

chen, die bei 200° C. schmelzen. Es löst sich bei 11° C. in 150 Thln. Wasser und in 27 Thln. Alkohol von 85 Proc. In absolutem Alkohol, Aether und Chloroform ist es unlöslich. Aus Wasser krystallisirt es mit 7 Mol. H^2O. Das Ouabaïn ist ein linksdrehendes Rhamnosid. Dasselbe zerfällt nach Arnaud beim Erhitzen mit Schwefelsäure von 2 Proc. in Rhamnose: $C^6H^{12}O^5$, und eine Verbindung der Formel $C^{24}H^{36}O^8$, die jedoch unter Wasserabspaltung in ein Harz der Formel $C^{24}H^{28}O^4$ übergeht:

$$C^{30}H^{46}O^{12} + H^2O = C^6H^{12}O^5 + C^{24}H^{36}O^8.$$

Durch Einwirkung von Aetzalkalien geht das Ouabaïn in die amorphe, gummiähnliche Ouabaïnsäure: $C^{30}H^{48}O^{13}$, über. Salpetersäure vom specif. Gewicht 1,2 spaltet bei 50 bis 60° C. zunächst das Ouabaïn und verwandelt dann das Spaltungsproduct $C^{24}H^{28}O^4$ (siehe oben) in ein mit Wasserdämpfen flüchtiges, gelbliches Nitroderivat: $C^{24}H^{26}(NO^2)^2O^6$ (Arnaud).

Tanghinin: $C^{27}H^{44}O^{10}$ nach Arnaud, findet sich in den Früchten von *Tanghinia venenifera* (Madagascar). Zur Darstellung werden die mit Schwefelkohlenstoff entfetteten Früchte mit heissem Alkohol ausgezogen und die erzielte Lösung verdunstet. Farblose, bei 182° C. schmelzende Krystalle, die bei längerer Berührung mit Wasser eine dicke Gallerte bilden.

Syringin: $C^{17}H^{24}O^9 + H^2O$ (Ligustrin, Lilacin, Oxymethylconiferin: $C^{16}H^{21}O^8.OCH^3$), das Glycosid der Rinde von *Syringa vulgaris* und von *Ligustrum vulgare*, ist zuerst von Kromayer rein dargestellt und später von Körner eingehend untersucht worden. Dasselbe wird der im März gesammelten Rinde durch Auskochen mit Wasser entzogen. Zur Isolirung desselben fällt man die Auszüge mit Bleiessig aus, entbleit das Filtrat durch Schwefelwasserstoff und dampft es zum dünnen Syrup ein. Der nach 24 Stunden gebildete Krystallbrei wird abgesogen, mit wenig kaltem Wasser gewaschen und endlich aus kochendem Wasser, unter Zusatz von etwas Thierkohle, umkrystallisirt. Das Syringin bildet farblose, lange, geruch- und geschmacklose Nadeln, welche bei 110 bis 115° C. ihr Krystallwasser verlieren und bei 192° C. schmelzen. Von kaltem Wasser wird es schwer, von kochendem Wasser und von Alkohol leicht gelöst. In Aether ist es unlöslich. Das Syringin zeigt in seinem Verhalten grosse Aehnlichkeit mit dem Coniferin. Wird die wässerige oder alkoholische Lösung desselben mit einem gleichen Volum concentrirter Schwefelsäure versetzt, so färbt sie sich prächtig dunkelblau, bei grösserem Säurezusatz schön violett. Concentrirte Salpetersäure löst es mit blutrother Farbe. Concentrirte Salzsäure löst es in der Kälte farblos, in der Kochhitze unter Abscheidung blauer Flocken mit hellvioletter Farbe. Beim Kochen mit verdünnten Säuren, sowie durch Einwirkung von Emulsin zerfällt es in Glycose und in amorphes, hell rosenrothes Syringenin: $C^{11}H^{14}O^4$. Letzteres ist als Oxymethylconiferylalkohol: $C^{10}H^{11}O^3.OCH^3$, zu betrachten; es verhält sich gegen Säuren ähnlich wie das Syringin.

Durch Einwirkung von Kaliumpermanganat geht das Syringin in Glycosyringinsäure: $C^{15}H^{20}O^{10} + 2H^2O$, über. Letztere bildet farblose, bei 208 bis 214° C. schmelzende Nadeln, die in kaltem Wasser schwer, in heissem Wasser leicht löslich sind. Durch verdünnte Schwefelsäure zerfällt sie in Glycose und Syringinsäure: $C^9H^{10}O^5$. Letztere ist eine einbasische, in Wasser und Alkohol leicht lösliche, bei 202° C. schmelzende Säure. Ihre Lösungen werden durch Eisenchlorid rothbraun gefärbt. Bei der trockenen Destillation ihres Baryumsalzes wird Dimethylpyrogallol: $C^6H^3(OH)(O.CH^3)^2$, gebildet.

Chromsäure führt bei gewöhnlicher Temperatur das Syringin in Glycosyringinaldehyd: $C^{15}H^{20}O^9$, über; feine, glänzende, bei 162° C. schmelzende

Nadeln, die leicht in Wasser, schwer in Alkohol löslich sind. Durch Emulsin oder durch verdünnte Schwefelsäure zerfällt der Glycosyringinaldehyd in Glycose und Syringinaldehyd: $C^9H^{10}O^4$; vanillinartig riechende, bei 115,5° C. schmelzende Krystalle (Körner).

Ueber das amorphe Syringopikrin, welches das Syringin in der Rinde von *Syringa vulgaris* und wahrscheinlich auch in *Ligustrum vulgare* begleitet, sowie über das in Nadeln krystallisirende, in der Rinde von *Ligustrum vulgare* vorkommende Ligustron ist bis jetzt nur sehr wenig bekannt.

Tampicin: $C^{34}H^{54}O^{14}$, welches in seinem chemischen Verhalten durchaus dem Convolvulin (s. S. 1279) gleicht, ist nach Spirgatis in der Tampico-Jalape, der Wurzel von *Ipomoea simulans*, enthalten. Dasselbe wird in gleicher Weise wie das Convolvulin (s. S. 1279) gewonnen. Es bildet eine harzartige, leicht in Alkohol und Aether lösliche Masse. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit rother Farbe. Durch Kochen mit Aetzalkalien wird es in die amorphe Tampicinsäure: $C^{34}H^{60}O^{17}$, übergeführt; durch Kochen mit verdünnten Säuren in Glycose und in krystallinische Tampicolsäure: $C^{16}H^{32}O^3$, gespalten.

Thujin: $C^{20}H^{22}O^{12}$, ist nach Rochleder und Kavalier neben Thujigenin: $C^{14}H^{12}O^7$, und amorpher chinoviger Säure: $C^{24}H^{38}O^5$, in sehr geringer Menge in den grünen Theilen von *Thuja occidentalis* enthalten. Um dasselbe zu gewinnen, extrahirt man die Blätter mit Alkohol, destillirt letzteren von den filtrirten Auszügen ab, versetzt den Rückstand mit Wasser und fällt das Filtrat zunächst mit Bleizucker und dann mit Bleiessig aus. Der erste Niederschlag (A) enthält das Thujin, der zweite (B) das Thujigenin. Den durch Bleizucker hervorgerufenen Niederschlag (A) löst man alsdann in verdünnter Essigsäure, fällt die filtrirte Lösung mit Bleiessig, zersetzt den entstandenen Niederschlag unter Wasser durch Schwefelwasserstoff, kocht die Mischung auf und verdunstet das durch Kohlensäure von Schwefelwasserstoff befreite Filtrat im Vacuum. Die ausgeschiedenen Thujinkrystalle sind endlich durch wiederholte Umkrystallisation aus verdünntem Alkohol zu reinigen. Das Thujigenin wird aus obigem Bleiessigniederschlag (B) entsprechend dem Thujin gewonnen. Das Thujin bildet mikroskopische, citronengelbe, tafelförmige Krystalle, welche kaum in kaltem Wasser, leichter in kochendem Wasser und in Alkohol löslich sind. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid dunkelgrün, durch Alkalien gelb gefärbt. Durch Kochen mit verdünnten Säuren wird es in Glycose und in gelbes, krystallinisches Thujetin: $C^{14}H^{14}O^8$, gespalten, dessen alkoholische Lösung durch Eisenchlorid tintenartig, durch Ammoniak blaugrün gefärbt wird. Beim Kochen mit Barytwasser wird Thujin und Thujetin in krystallinische Thujetinsäure: $C^{28}H^{22}O^{13}$, verwandelt.

Nach den Untersuchungen von Wachs, welcher dem Thujin die Formel $C^{21}H^{22}O^{12}$, dem Thujetin die Formel $C^{15}H^{12}O^7$ zuertheilt, zeigt dieses Glycosid eine gewisse Aehnlichkeit mit dem Quercitrin (s. S. 1717).

Das Thujigenin: $C^{14}H^{12}O^7$, bildet mikroskopische, in Wasser schwer, in Alkohol leicht lösliche gelbe Nadeln, deren alkoholische Lösung durch Ammoniak blaugrün gefärbt wird.

Vincetoxin: $C^{16}H^{12}O^6$, kommt nach Tanret in der Asclepiasrinde (*A. Vincetoxicum*) in einer wasserlöslichen und einer wasserunlöslichen Form vor. Zur Darstellung vermischt man das Rindenpulver mit dünner Kalkmilch, laugt mit Wasser aus, fällt den Auszug mit Chlornatrium oder mit Chlorcalcium, wäscht den Niederschlag mit Kochsalzlösung und extrahirt ihn nach dem Trocknen mit Chloroform. Die Chloroformlösung wird hierauf

mit Thierkohle behandelt, verdunstet, der Rückstand in Alkohol gelöst, die Lösung so lange mit Aether versetzt, als hierdurch etwas ausfällt, und dann mit dem halben Volum Wasser geschüttelt. Die untere Schicht soll dann das wasserlösliche, die obere Schicht das wasserunlösliche Vincetoxin enthalten. Das wasserlösliche Vincetoxin ist ein hellgelbes, amorphes Pulver, welches leicht löslich in Alkohol und Chloroform, unlöslich in Aether ist. Die wässerige Lösung trübt sich beim Erwärmen und erstarrt bei genügender Concentration dabei zu einer Gallerte. Es zersetzt sich bei 130° C. Das wasserunlösliche Vincetoxin ist leicht in Alkohol, Chloroform und Aether löslich. In Wasser löst es sich nur bei Gegenwart des wasserlöslichen Vincetoxins. Es schmilzt schon bei 59° C.

Xanthorhamnin: nach Liebermann und Hoermann $C^{48}H^{66}O^{29} + xH^2O$ (α-Xanthorhamnin, Rhamnin, α-Rhamnegin, Rhamnegin), findet sich nach Kane, Lefort, Stein, Schützenberger u. A. in den Avignonkörnern (von *Rhamnus infectoria*), in den persischen Gelbbeeren (von *Rhamnus amygdalina*, *Rh. oleoïdes* und *Rh. saxatilis*), sowie in den Früchten von *Rhamnus tinctoria* und *Rh. cathartica* [1]). Zur Darstellung des Xanthorhamnins kocht man die zerstossenen Gelbbeeren einen Tag lang mit der dreifachen Menge Alkohol von 90 Proc., filtrirt heiss und presst den Rückstand aus. Den erhaltenen alkoholischen Auszug lässt man absetzen und giesst ihn wiederholt von dem sich ausscheidenden braunen Harz ab, bis sich nach zwei bis drei Tagen Xanthorhamnin in gelben, blumenkohlartigen Massen ausscheidet. Letztere werden gesammelt, die alkoholische Mutterlauge durch mehrmaliges theilweises Abdestilliren des Alkohols langsam concentrirt und von Neuem der Ruhe überlassen, so lange noch Abscheidungen von gelbem Xanthorhamnin stattfinden. Das ausgeschiedene Xanthorhamnin wird gepresst und wiederholt aus Alkohol umkrystallisirt. Dasselbe krystallisirt aus Alkohol in goldgelben, mikroskopischen Nadeln, die 2 Mol. Krystallalkohol enthalten: $C^{48}H^{66}O^{29} + 2\,C^2H^5.OH$, welcher erst bei 130° C. entweicht. Es ist geruch- und geschmacklos und von neutraler Reaction. In Wasser und in verdünntem Alkohol ist es sehr leicht löslich; Aether, Chloroform, Benzol und Schwefelkohlenstoff lösen fast gar nichts davon auf. In absolutem Alkohol ist es nur in der Wärme reichlich löslich. Die wässerige Lösung besitzt eine goldgelbe, die alkoholische eine blassgelbe Farbe; Eisenchlorid ruft darin eine dunkelbraune Färbung hervor. Beim Kochen mit verdünnten Säuren zerfällt es in Isodulcit: $C^6H^{14}O^6$, und in Rhamnetin: $C^{16}H^{12}O^7$.

Nach Ch. und G. Tanret spaltet sich das Xanthorhamnin in Rhamnetin, Isodulcit und Galactose. Letztere beiden Verbindungen sind jedoch erst die weiteren Spaltungsproducte der Rhamninose: $C^{18}H^{32}O^{14}$, welche durch Einwirkung eines diastatischen, in den Früchten von *Rhamnus infectoria* enthaltenen Fermentes, der Rhamninase, auf Xanthorhamnin

[1]) Nach Tschirch und Polacco enthalten die Früchte von *Rhamnus cathartica* kein Xanthorhamnin. Durch Ausschütteln des wässerigen Auszuges mit Aether und Umkrystallisiren des Verdunstungsrückstandes der Aetherausschüttelungen aus Alkohol resultirten: Rhamnocitrin: $C^{13}H^{10}O^5$, goldgelbe, bei 221 bis 222° C. schmelzende Nadeln; Rhamnolutin: $C^{15}H^{10}O^6$, feine canariengelbe, über 260° C. schmelzende Nadeln, und Rhamnochrysin: $C^{13}H^{12}O^7$, orangegelbe, bei 225 bis 226° C. schmelzende Nadeln. Der ammoniakalische Auszug der Kreuzbeeren enthält ein Emodin (s. S. 1137), welches mit Frangula-Emodin identisch ist. In dem alkoholischen Auszuge der Kreuzbeeren findet sich, neben Rhamnocitrin und Rhamnolutin, amorphes Rhamnonigrin, welches beim Kochen mit Salpetersäure Chrysamminsäure (s. S. 1134), beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge Emodin liefert.

erhalten werden kann. Die Rhamninose ist eine schwach süss schmeckende, linksdrehende Masse, die bei 135 bis 140° C. schmilzt.

Rhamnetin: $C^{16}H^{12}O^7$ (Chrysorhamnin), kommt bereits fertig gebildet in den persischen Gelbbeeren neben Xanthorhamnin vor; es bildet den gelb färbenden Bestandtheil derselben. Zur Darstellung des Rhamnetins erhitzt man nach Liebermann und Hoermann am geeignetsten eine Lösung von 100 g Xanthorhamnin in 700 g Wasser ein bis zwei Stunden lang mit einem Gemisch aus 30 g Schwefelsäure und 60 g Wasser. Das Rhamnetin ist ein citronengelbes, krystallinisches Pulver, welches fast unlöslich in Wasser ist. Von Alkohol und Aether wird es in etwas beträchtlicherer Menge gelöst. Aetzalkalien lösen es leicht mit intensiv gelber Farbe. Eisenchlorid färbt die alkoholische Lösung des Rhamnetins braungrün; Bleiacetat verursacht darin eine orangegelbe, Kalk- und Barytwasser eine rothbraune Fällung. Beim Schmelzen mit Kalihydrat liefert es Phloroglucin und Protocatechusäure. Mit Thonerdesalzen gebeizte Zeuge färbt es schön canariengelb, mit Eisensalzen gebeizte schwarz.

Nach Herzig ist das Rhamnetin, welches anscheinend auch in der Rinde von *Rhamnus purshiana*: Cascarin (Leprince), vorkommt, als Methylquercetin: $C^{15}H^9O^6(O.CH^3)$, anzusehen. Durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure geht es in Jodmethyl und Quercetin, durch Erhitzen mit KOH und Jodmethyl in Tetramethylquercetin (s. S. 1718) über.

β-Xanthorhamnin, β-Rhamnin oder β-Rhamnegin ist von Schützenberger, Ch. und G. Tanret ein Glycosid genannt worden, welches sich bei fünfstündigem Erwärmen einer wässerigen Lösung des Xanthorhamnins auf 50° C. als gelbes, krystallinisches Pulver ausscheidet. Dieses Glycosid soll bei der Spaltung mit verdünnten Säuren mehr Rhamnose liefern als Xanthorhamnin. Rhamninase (s. oben) soll keine spaltende Wirkung darauf ausüben.

Rhamnazinglycosid kommt nach Perkin und Gelsard neben Xanthorhamnin in den Früchten von *Rhamnus infectoria* vor. Dasselbe ist als solches nicht bekannt; sein Spaltungsproduct, das Rhamnazin: $C^{15}H^8O^5(O.CH^3)^2$, ist der Dimethyläther des Quercetins. Gelbe, bei 214 bis 215° C. schmelzende Nadeln.

Zur Gruppe der Glycoside gehören auch die nachstehenden, bisher nur sehr wenig studirten Verbindungen, deren Spaltungsproducte (Spp.) vorläufig kaum bekannt sind: Das krystallisirbare Araliin der Rinde von *Aralia spinosa*, Spp.: Zucker und Aralietin (Hoeden, Löly); die amorphe Atractylsäure (Atractylin, Carlininsäure) der Wurzel von *Atractylis gummifera* s. *Carlina gummifera*, Spp. des krystallisirbaren Kaliumsalzes: $C^{30}H^{51}K^3S^2O^{18}$; gummiartiges Atractylin: $C^{20}H^{30}O^6$, Glycose, Kaliumbisulfat und Valeriansäure (Lefranc); das syrupförmige Boldoglycosid: $C^{30}H^{52}O^8$, der Blätter von *Boldea fragrans*, Spp.: Glycose und ein in Wasser unlöslicher Syrup, bei Anwendung von Salzsäure tritt auch CH^3Cl auf (Chapoteant); das krystallisirbare Calycanthin: $C^{25}H^{28}O^{11}$, der verschiedenen Theile des Gewürzstrauches, *Calycanthus floridus* (Hermann); das amorphe Camellin: $C^{53}H^{84}O^{19}$, der Samen von *Camellia japonica* (Katzujama); das nadelförmige Catalpin der Frucht und der Rinde von *Catalpa bignonioides* (Brown); das amorphe giftige Cheiranthin der Samen und Blätter von *Cheiranthus Cheiri* (Schlagdenhauffen, Heckel); das harzartige Chiratin: $C^{26}H^{48}O^{15}$, welches sich neben der syrupartigen Opheliasäure: $C^{13}H^{20}O^{10}$, in den Stengeln von *Ophelia Chirata* findet, Spp.: Chiratogenin, Opheliasäure und Glycose (Höhn); das Cuscutin des *Cuscuta epithymum* (Barbey); das amorphe Cyclopin: $C^{25}H^{28}O^{13} + H^2O$ und das Oxycyclopin: $C^{25}H^{30}O^{16}$, des von einer Cyclopia abstammenden Cap- oder Buschthees, Spp.:

Glycose und Cyclopiaroth: $C^{19}H^{22}O^{10}$, bezüglich Oxycyclopiaroth: $C^{19}H^{22}O^{12}$ (Greenish); das braungrüne Danaïn: $C^{14}H^{14}O^5$, der Wurzel von *Danaïs fragans*, Spp.: Zucker und harziges Danaïdin: $C^{22}H^{20}O^6$ (Heckel, Schlagdenhauffen); das amorphe Dulcamarin: $C^{22}H^{34}O^{10}$, der Stengel von *Solanum Dulcamara*, Spp.: Glycose und harzartiges Dulcamaretin: $C^{16}H^{26}O^6$ (Geissler); das amorphe Erysimin: $(C^4H^7O^2)^n$, der Samen von *Erysimum aureum* (Schlagdenhauffen, Reeb); das amorphe, schwach gelblich gefärbte Eurybin aus *Eurybia moschata* (E. Merck); das amorphe Fragarianin der Wurzel von *Fragaria vesca*, Spp.: Glycoside und rothes Fragarin (Phipson); das amorphe Gastrolobin der Blätter und jungen Zweige von *Gastrolobium bilobum* (Müller, Rummel); das pulverförmige Globularin: $C^{30}H^{44}O^{14}$, welches sich neben amorphem Globularescin und amorpher Globularitannsäure in den Blättern von *Globularia Alypum* und *G. vulgaris* findet, Spp.: Glycose, Globularetin: $C^{12}H^{14}O^3$, und Paraglobularetin: $C^{12}H^{16}O^4$ [Walz][1]); die amorphe Glycolignose: $C^{30}H^{46}O^{21}$, des Tannenholzes, Spp.: Glycose und Lignose: $C^{18}H^{26}O^{11}$ (Erdmann); die körnige, gelbrothe Glycodrupose: $C^{24}H^{36}O^{16}$, der Concretionen in den Birnen, Spp.: Glycose und Drupose: $C^{12}H^{20}O^8$ (Erdmann); die amorphe Helianthsäure der Samen von *Helianthus annuus* (Ludwig, Kromayer); das bei 228° C. schmelzende Hydrangin: $C^{34}H^{25}O^{11}$ (?), der wirksame Bestandtheil von *Hydrangea arborescens* (Bondurant, Schroeter) und das bei 178° C. schmelzende Parahydrangin des *Hydranga paniculata* (Luebert); das harzartige, abführend wirkende Leptandrin der *Leptandra virginiana* (Parker); das krystallisirbare Linamarin der Keime von *Linum usitatissimum*, welches bei der Einwirkung von Leinsamenemulsion und von verdünnten Säuren Cyanwasserstoff entwickelt (Jorissen, Hairs); van de Ven konnte diese Angabe nicht bestätigen; das krystallinische Melanthin: $C^{20}H^{32}O^7$ (Greenish), der Samen von *Nigella sativa* (nach v. Schulz ein Saponin der Formel $C^{29}H^{50}O^{10}$), Spp.: Glycose und harzartiges Melanthigenin: $C^{14}H^{22}O^2$; das amorphe Neriodorin und das amorphe Neriodoreïn der Stamm- und Wurzelrinde von *Nerium odorum* (Greenish); das harzartige Persicin der Blüthen von *Pyrethrum roseum*, des persischen Insectenpulvers (Rother); das amorphe Pinipikrin: $C^{22}H^{36}O^{11}$, der Fichtennadeln, der grünen Theile von *Thuja occidentalis* und von *Juniperus Sabina* (Kawalier, Thal), Spp.: Glycose und Ericinol (s. S. 1699); das amorphe Sabbatin der Wurzel von *Sabbatia Ellioti* (Merck); das nadelförmige Teucrin: $C^{21}H^{24}O^{11}$, des *Teucrium fruticans* (Oglialaro); das krystallinische, bei 170° C. schmelzende Thevetin: $C^{54}H^{84}O^{24} + 3H^2O$, der Samen von *Thevetia nereïfolia*, Spp.: Glycose und amorphes Theveresin: $C^{48}H^{70}O^{17} + 2H^2O$ (Blas); das Tiliacin der Lindenblätter (Latschinow); das nadelförmige Urechitin: $C^{28}H^{42}O^8 + H^2O$, welches neben dem krystallinischen, giftigen Urechitoxin: $C^{13}H^{20}O^5$, in den Blättern von *Urechitis suberecta* enthalten ist (Bowrey); etc.

Q. Pflanzen- und Thierfarbstoffe.

Als „Pflanzen- und Thierfarbstoffe“ sollen im Nachstehenden eine Anzahl pflanzlicher und thierischer Producte besprochen werden, welche einestheils die Färbung gewisser Pflanzen und Thiere

[1]) Nach Heckel und Schlagdenhauffen kommt dem Globularin die Formel $C^{15}H^{20}O^8$, dem Globularetin die Formel C^9H^6O zu. Durch Kochen mit Kalilauge soll letzteres in Zimmtsäure: $C^9H^8O^2$, übergehen, die auch als solche in den Globulariaarten vorkommen soll.

oder einzelner Theile derselben bedingen, anderentheils, welche die Fähigkeit besitzen, diese Färbung anderen Stoffen, wie z. B. Papier, Baumwolle, Wolle, Seide, in mehr oder minder intensiver und charakteristischer Weise mitzutheilen. Diese Farbstoffe kommen grösstentheils bereits fertig gebildet in den betreffenden Pflanzen- oder Thierorganen vor — Pigmente —, zum Theil werden sie jedoch auch erst aus Stoffen, die an sich ungefärbt sind — Chromogenen —, durch Einwirkung von Fermenten oder von Agentien gebildet. Ihrer Elementarzusammensetzung nach bestehen die Pflanzen- und Thierfarbstoffe meist nur aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff, einzelne derselben enthalten jedoch auch Stickstoff und vielleicht auch Phosphor. Ihr chemischer Charakter ist meist der einer schwachen Säure, und zwar scheint die Mehrzahl derselben ihrer Constitution nach zu der Gruppe der aromatischen Verbindungen zu gehören. In Berührung mit Licht, besonders bei Gegenwart von feuchter Luft, erleiden sie fast ausnahmslos eine Zersetzung; sie verblassen oder verbleichen in Folge einer Aufnahme von Sauerstoff. Chlor und andere oxydirend wirkende Agentien rufen unter Zerstörung des Farbstoffes ähnliche Erscheinungen hervor. Mehrere Farbstoffe verbleichen auch, wenn sie der Einwirkung reducirender Agentien, wie des Schwefelwasserstoffes, des nascirenden Wasserstoffes, der schwefligen Säure etc., ausgesetzt werden. In letzterem Fall findet jedoch gewöhnlich keine Zerstörung des Farbstoffes, sondern meist nur eine vorübergehende, häufig schon durch Einwirkung der Luft wieder aufgehobene Entfärbung statt. Beim Schütteln mit Thierkohle werden die Lösungen vieler Farbstoffe, besonders bei Gegenwart einer geringen Menge einer freien Säure, mehr oder minder vollständig entfärbt. Viele der Pflanzen- und Thierfarbstoffe liefern mit Thonerdehydrat in Wasser unlösliche Verbindungen, sogenannte Farbenlacke (vergl. I. anorgan. Theil, S. 883), andere bekunden ihre saure Natur auch dadurch, dass sie mit Blei- und Zinnoxyd unlösliche, zum Theil sehr schön gefärbte Verbindungen eingehen. Bei ihrer technischen Anwendung als Färbematerial gelangen die Farbstoffe meist nicht als chemische Individuen zur Benutzung, sondern es dienen gewöhnlich dazu die im Handel befindlichen, nicht selten Gemenge mehrerer Pigmente enthaltenden Rohdrogen. Ein Theil der Farbstoffe vermag sich direct auf der pflanzlichen oder thierischen Faser zu fixiren, d. h. dieselbe unmittelbar bleibend zu färben: substantive Farben, ein anderer Theil dagegen bedarf, um sich darauf dauernd zu fixiren, noch eines Fixirungsmittels, welches sowohl mit der Faser, als auch mit dem Farbstoff sich zu verbinden vermag. Letztere Art von Pigmenten pflegt man als adjective Farben, die sie auf den Geweben fixirenden Bindemittel als Beizen oder Mordants zu bezeichnen. Als Beizen dienen z. B. Aluminium-, Zinn-, Blei-, Eisen-, Quecksilbersalze. Diese von Bancroft (1794) gewählte Eintheilung der Farbstoffe ist jedoch nur für bestimmte Fasersorten gültig, da es Farbstoffe giebt, die für thierische Faser substantiv, für pflanzliche Faser adjectiv sind.

Während sich das Färben mit adjectiven Farbstoffen ohne Weiteres chemisch — auf Bildung von sogenannten Farblacken beruhend — erklären lässt, sind bezüglich des Färbens mit substantiven Farbstoffen die Ansichten noch getheilt, indem die einen das directe Haften des Farbstoffes auf der Faser mechanisch — durch Massenanziehung, Attraction — zu erklären suchen, während andere in dem Färbereiprocess das Resultat chemischer Wechselwirkung zwischen Faser und Farbstoffen erblicken. Keine dieser beiden Ansichten ist jedoch im Stande, alle Erscheinungen des Färbereiprocesses zu erklären, um so weniger, als der chemische und mikroskopische Bau der zu färbenden Faser ein ebenso verschiedenartiger ist, wie der chemische Charakter der verwendeten Farbstoffe.

Die Mehrzahl der Farbstoffe zeigt in ihren wässerigen oder alkoholischen Lösungen im Spectroskop einen oder mehrere charakteristische Absorptionsstreifen (vergl. Chlorophyll).

Alkannin: $C^{15}H^{14}O^4$ nach Carnelutti und Nasini (Alkannaroth, Anchusin, Anchusasäure, Pseudoalkannin), welches in der Wurzel von *Anchusa tinctoria* enthalten ist (5 bis 6 Proc.), wird aus derselben dargestellt, indem man die Wurzel mit Petroleumäther extrahirt, den Auszug durch Destillation von dem Lösungsmittel befreit, den Rückstand in verdünnter Kalilauge löst, die indigblaue, filtrirte Lösung mit Aether, der eine zwiebelroth gefärbte Substanz aufnimmt, ausschüttelt und aus der alkalischen Flüssigkeit alsdann den Farbstoff durch Einleiten von Kohlensäureanhydrid abscheidet. Der entstandene Niederschlag wird zur weiteren Reinigung abermals in Kalilauge gelöst, hierauf von Neuem durch Kohlensäureanhydrid oder besser durch Salzsäure abgeschieden, alsdann gesammelt, ausgewaschen, in Aether gelöst und die Lösung endlich verdunstet. Das Alkannin bildet eine dunkel braunrothe, leicht zerreibliche, metallisch glänzende Masse, welche unter 100° C. erweicht, ohne einen bestimmten Schmelzpunkt zu haben. In Wasser ist es unlöslich, in den übrigen gebräuchlichen Lösungsmitteln, auch in fetten Oelen, löst es sich mit schön rother Farbe, wenn auch nicht gerade leicht, auf. Am besten wird es von Chloroform und Eisessig gelöst. Von Ammoniak und wässerigen Aetzalkalien wird es mit schön blauer Farbe leicht gelöst. Auch mit den ätzenden alkalischen Erden geht es blaue, in Wasser jedoch wenig lösliche Verbindungen ein. Die alkoholische Alkanninlösung wird durch Bleiessig, nicht durch Bleizucker, graublau, durch ammoniakalische Chlorbaryumlösung blau, durch Zinnchlorür carmoisinroth und durch Quecksilberchlorid fleischfarben gefällt. Concentrirte Schwefelsäure löst das Alkannin mit amethystrother Farbe. Von concentrirter Salpetersäure wird es zu Oxalsäure und Bernsteinsäure oxydirt. Durch längeres Kochen seiner alkoholischen Lösung wird das Alkannin zersetzt; es scheidet sich Alkannagrün als ein schwarzgrüner, in Alkohol und Aether mit grüner Farbe löslicher Körper ab. Beim Erhitzen mit Zinkstaub liefert das Alkannin Methylanthracen: $C^{14}H^9.CH^3$ (Liebermann, Römer).

Das käufliche Alkannin, welches zum Rothfärben von Oel und Fett Verwendung findet, ist eine harz- oder salbenartige Masse, die durch Erschöpfen der Alkannawurzel mit Petroleumäther und Abdestilliren des Lösungsmittels erhalten wird.

Als Aspergillin wird von Linossier der schwarze Farbstoff bezeichnet, welcher in den Sporen von *Aspergillus niger* enthalten ist. Dieser Farbstoff

lässt sich jenen Sporen durch Digestion mit schwach ammoniakhaltigem Wasser entziehen und sich alsdann aus dieser Lösung durch Salzsäure wieder abscheiden. Das Aspergillin bildet ein schwarzes, amorphes Pulver, welches in Wasser und sonstigen neutralen Lösungsmitteln fast unlöslich, in verdünnter Alkalilösung dagegen leicht löslich ist. In seinem Verhalten zeigt es eine gewisse Aehnlichkeit mit dem Haematin (s. dort).

Baumwollensamenölblau: $C^{17}H^{24}O^4$, bildet sich bei fünf- bis sechsstündigem Erwärmen des fetten Baumwollensamenöls (siehe S. 670) mit 3 bis 4 Proc. concentrirter Schwefelsäure (Kuhlmann). Nach dem Vermischen der Schwefelsäurelösung mit Wasser scheidet sich der Farbstoff in blauschwarzen Flocken ab, die durch Waschen mit Wasser und Petroleumäther gereinigt werden. Der Farbstoff bildet eine amorphe Masse, welche unlöslich in Wasser, wenig löslich in kaltem Alkohol, Schwefelkohlenstoff und Chloroform ist. Concentrirte Schwefelsäure löst ihn ohne Zersetzung mit Purpurfarbe.

Bixin: $C^{28}H^{34}O^5$ nach Etti und Zwick (Orellin, Orleanroth), findet sich im Orlean, einem Farbenmaterial, welches aus dem Mark oder dem zerriebenen Fruchtfleisch dargestellt wird, das die Fruchtkapsel des in Ost- und Westindien wild wachsenden Orleanbaumes, *Bixa Orellana*, anfüllt. Zur Gewinnung des Orleans werden die Früchte entschält, das Mark und die darin eingebetteten Samen mit Wasser zerrieben, die Masse 8 bis 10 Tage der Gährung überlassen, alsdann durch Siebe colirt und nach dem Absetzen der breiige, rothe Bodensatz zu einer teigigen Masse eingedampft. Zur Darstellung des Bixins digerirt man 1,5 kg des käuflichen, von Blättern gereinigten Orleans bei 80° C. mit 2,5 kg Alkohol von 80 Proc. unter Zusatz von 150 g calcinirter Soda, filtrirt warm, presst den Rückstand zwischen erwärmten Platten und zieht denselben nochmals mit $1^1/_2$ kg Alkohol von 60 Proc. heiss aus. Die mit einander gemischten Auszüge werden mit $^1/_2$ Vol. Wasser versetzt und mit concentrirter Sodalösung vollständig ausgefällt. Der aus Bixinnatrium: $C^{28}H^{33}NaO^5 + 2H^2O$, bestehende krystallinische Niederschlag wird alsdann abgepresst, in Alkohol von 60 Proc. bei 70 bis 80° C. gelöst und die filtrirte Lösung abermals mit Wasser und Sodalösung ausgefällt. Das derartig gereinigte Bixinnatrium wird mit verdünntem Alkohol zum Brei angerieben, mit starker Salzsäure zersetzt, das ausgeschiedene Bixin gesammelt, ausgewaschen und getrocknet. Das Bixin bildet dunkelrothe, metallglänzende, bei 189° schmelzende, mikroskopische Blättchen, welche unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Eisessig sind. Von kochendem Alkohol und von Chloroform wird es in reichlicherer Menge gelöst. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit kornblumenblauer Farbe; verdünnt man die Lösung mit Wasser, so scheidet sich ein schmutzig dunkelgrüner Niederschlag ab. Dieses Verhalten dient zur Erkennung von Orlean und von Bixin. Concentrirte Salpetersäure, ebenso Kaliumpermanganat führen das Bixin in Oxalsäure über. Beim Glühen mit Zinkstaub liefert es Meta-Xylol, Meta-Aethyltoluol und ein bei 270 bis 280° C. siedendes Oel: $C^{14}H^{14}$ (Etti). Das Bixin trägt den Charakter einer schwachen Säure: $C^{27}H^{29}O^2(OCH^3)(OH)^2$ nach Zwick, die Natrium-, Kalium- und Ammoniumverbindung ist krystallinisch, das Calcium- und Baryumsalz amorph und in Wasser unlöslich. Seine alkoholische Lösung wird durch die meisten Metallsalze gefällt.

Die Filtrate von rohem Bixinnatrium enthalten noch einen amorphen, gelbrothen Farbstoff — amorphes Bixin —, welcher auf Zusatz von Salzsäure gefällt wird. Dasselbe verhält sich dem krystallinischen Bixin sehr ähnlich, verkohlt jedoch oberhalb 200° C., ohne vorher zu schmelzen.

Blumenfarbstoffe. Die Natur der Farbstoffe, welche die zum Theil prachtvollen Farben der Blumen bedingen, ist bis jetzt nur sehr wenig bekannt. Es ist unbekannt, ob alle gleichfarbigen Blumen denselben Farbstoff enthalten, oder ob die verschiedenen Farben vielleicht nur Modificationen oder Umsetzungsproducte eines und desselben Grundstoffes sind. Die Blumenfarbstoffe kommen nur selten in fester Form, d. h. in Gestalt von kleinen, gefärbten Körnchen in den betreffenden Blumen vor, meist sind sie gelöst im Zellsafte in denselben enthalten. Durch Wasser oder Alkohol, weniger durch Aether können sie den Blumen entzogen werden.

Blumenblau, Anthocyan, Anthocyanin, Cyanin, vielleicht identisch mit dem blauen Farbstoff mancher Beeren und Früchte, findet sich in den blauen Blumenblättern der Kornblumen, Veilchen, Iris, Rittersporne, Gentianen etc. Um das Blumenblau zu gewinnen, zieht man jene Blumen mit heissem Alkohol aus, verdampft die Lösung bei Luftzutritt, extrahirt den Rückstand mit Wasser und fällt den Auszug mit Bleizucker. Der grüne Niederschlag wird hierauf in Wasser suspendirt, durch Schwefelwasserstoff zerlegt, das Filtrat verdunstet, der Rückstand mit absolutem Alkohol ausgezogen und aus der Lösung der Farbstoff durch Aether gefällt. Das Blumenblau bildet amorphe, blaue Flocken, welche sich in Wasser und Alkohol, nicht dagegen in Aether lösen. Schweflige Säure und nascirender Wasserstoff entfärben die blaue Lösung; bei Luftzutritt wird jedoch der Farbstoff regenerirt. Säuren färben das Blumenblau roth, Alkalien grün. Ausser mit Blei geht es auch mit Calcium, Baryum und Strontium grüne, in Wasser unlösliche Verbindungen ein (Frémy, Marquart, Filhol u. A.).

Der blaue Farbstoff der Veilchen, der Iris etc. dient bisweilen als Reagens auf Säuren und auf Basen.

Dem blauen Blumenfarbstoff scheinen die rothen und violetten Blumenfarbstoffe nahe verwandt zu sein; letztere bestehen vielleicht zum Theil aus Blumenblau, welches nur durch Säuren mehr oder minder stark geröthet ist, gemengt mit diesem oder jenem anderen Pflanzenfarbstoff. So scheinen z. B. die scharlachrothen Blumen ein Gemenge von geröthetem Blumenblau mit Xanthin oder Xantheïn zu enthalten.

Blumengelb, Anthoxanthin, Xanthin, Xantheïn, kommt in den Pflanzen in verschiedenen Formen vor, nämlich gelöst im Zellsafte, gebunden an eine ölartige Substanz (der Farbstoff erscheint daher in Gestalt gelber Tröpfchen) und gebunden, ähnlich dem Chlorophyll, an eine protoplasmaartige Masse (Frémy, Cloëz, Filhol, Pringsheim u. A.). Das Xanthin (Luteïn) wird den Blüthen von *Helianthus annuus* durch Alkohol entzogen. Es bildet eine gelbe, harzartige Masse, welche unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether ist. Durch Säuren wird es grün und indigblau gefärbt; es verhält sich somit ebenso wie das Xanthophyll der gelben Blätter, mit dem es vielleicht identisch oder nahe verwandt ist. Das Xantheïn (Anthochlor), welches durch Behandlung gelber Dahlienblätter mit Alkohol gewonnen wird, bildet eine gelbe, in Wasser, Alkohol und Aether lösliche Masse. Durch Säuren wird es nicht grün und blau gefärbt. Durch Alkalien wird es gebräunt. Ob das gelbe Helichrysin der neuholländischen und anderer Strohblumenarten (*Helichrysum bracteatum, H. arenarium* etc.) in Beziehung zu dem Xantheïn steht, ist vorläufig unbekannt (Rosoll).

Ein Theil der gelbrothen und rothen Farbstoffe der Blätter und anderer Pflanzentheile scheint mit dem Carotin (s. dort) verwandt, vielleicht sogar damit identisch zu sein.

Als Blumenweiss oder Antholeucin ist nach Marquart ein

wenig gefärbter, aus weissen und blassgelben Blumen extrahirbarer Körper bezeichnet worden, der durch Alkalien gelb gefärbt, durch Säuren wieder entfärbt wird. Durch Bleisalze wird er gelb gefällt.

Brasilin: $C^{16}H^{14}O^5$, ist in dem Holz von *Caesalpinia echinata* und *C. brasiliensis* (Roth-, Fernambuk-, Brasilienholz) — Chevreul —, sowie, neben dem in farblosen Blättchen krystallisirenden Sapanin: $C^{12}H^{10}O^4 + 2H^2O$, in dem Holze von *Caesalpinia Sapan* (Sapanholz) enthalten (Bolley). Zur Darstellung desselben bedient man sich am geeignetsten der aus Brasilin und Brasilinkalk bestehenden Krusten, welche sich bei der Aufbewahrung des käuflichen Brasilienholzextractes ausscheiden (Kopp). Man löst dieselben zu diesem Zwecke in kochendem, 5 bis 10 Proc. Alkohol enthaltendem Wasser unter Zusatz von etwas Zinkstaub und etwas Salzsäure. Je nach der Concentration scheiden sich aus der filtrirten Flüssigkeit compacte, durchsichtige, bernsteingelbe, 1 Mol. H^2O enthaltende Krystalle, oder weisse, seidenglänzende, $1^1/_2$ Mol. H^2O enthaltende Nadeln ab. In Wasser, Alkohol und Aether ist das Brasilin löslich. Auf Zusatz einer Spur Ammoniak, Aetzkali oder Aetzbaryt färben sich die Lösungen intensiv carminroth. Das Brasilin besitzt einen süssen, hintennach bitterlichen Geschmack. Concentrirte Salpetersäure verwandelt es in Trinitroresorcin. Bei der trockenen Destillation und beim Schmelzen mit Kalihydrat liefert es, neben anderen Körpern, Protocatechusäure und Resorcin (Herzig). Chlor- und Bromwasser scheiden aus wässeriger Brasilinlösung gelbes, amorphes Dichlor- und Dibrombrasilin ab. Bei der Einwirkung von Bromdampf auf Brasilin entsteht Tetrabrombrasilin: $C^{16}H^{10}Br^4O^5$, in blassrothen, feinen Nadeln. Auch durch Einwirkung von Brom auf Brasilin in Eisessig lassen sich bromreichere Substitutions- und Additionsproducte des Brasilins gewinnen (Schall, Dralle). Versetzt man eine heisse, wässerige Lösung des Brasilins (3 Thle. Brasilin, 300 Thle. Wasser) mit einer alkoholischen Jodlösung (2 Thle. Jod, 20 Thle. Alkohol), so scheiden sich alsbald flimmernde Blättchen von Brasileïn: $C^{16}H^{12}O^5 + H^2O$, aus (Liebermann, Burg). Letzteres bildet röthlichbraune, glänzende, rhombische Kryställchen, die sich kaum in Wasser, leicht in Aetzalkalien mit purpurrother Farbe lösen. Die gleiche Verbindung entsteht, wenn eine alkalische Brasilinlösung 24 bis 48 Stunden an der Luft steht, oder wenn ätherische Brasilinlösung $1^1/_2$ Tage mit wenig concentrirter Salpetersäure in Berührung bleibt. Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und amorphem Phosphor geht das Brasilin in dunkelbraunes, amorphes Brasinol: $C^{16}H^{14}O^4$, über (Wiedemann).

In dem Brasilin sind vier Hydroxylgruppen enthalten, deren Wasserstoffatome durch Alkohol- und durch Säureradicale ersetzt werden können. Trimethylbrasilin: $C^{16}H^{11}O^2(O.CH^3)^3$, aus Brasilin durch Erhitzen mit Jodmethyl und Natriumäthylat dargestellt, bildet monokline, bei 138 bis 139° C. schmelzende Krystalle, Tetramethylbrasilin: $C^{16}H^{10}O(O.CH^3)^4$, bei weiterer Methylirung entstehend, Blättchen, die bei 138° C. schmelzen (Schall, Herzig). Tetraacetylbrasilin: $C^{16}H^{10}O(O.C^2H^3O)^4$, durch Erhitzen von Brasilin mit Essigsäureanhydrid auf 130° C. dargestellt, krystallisirt in atlasglänzenden, bei 149 bis 151° C. schmelzenden Nadeln (Liebermann, Burg). Wird Trimethylbrasilin mit $KMnO^4$ oxydirt, so entstehen verschiedene Säuren, unter denen sich Metahemipinsäure (s. S. 1525) findet. Bei der Oxydation mit Chromsäure geht das Trimethylbrasilin in Trimethylbrasilon: $OH.C^{16}H^8O^2(O.CH^3)^3$, über; gelbe, bei 191° C. schmelzende Nadeln (Perkin).

Carminsäure: nach Liebermann $C^{22}H^{22}O^{13}$ (Carminroth, Methyl-Dioxy-α-Naphtochinonhydrat), kommt zu 9 bis 10 Proc.

vor in der Cochenille, den getrockneten Weibchen einer in Mexico heimischen, in West- und Ostindien, sowie auf Java gezüchteten Schildlaus, *Coccus cacti*, welche auf verschiedenen Arten der Gattung *Opuntia* lebt. Ob die Carminsäure auch in *Coccus ilicis* (Kermes) und anderen Coccusarten vorkommt, ist zweifelhaft. Dieselbe ist zuerst, jedoch unrein, von Pelletier und Caventou dargestellt und später von Warren de la Rue, Liebermann, van Dorp, Will, Schunck, Marchlewski, v. Miller, Rhode u. A. näher untersucht worden. Im Pflanzenreiche scheint Carminsäure sich in den Blüthen von *Monarda didyma* zu finden (Belhomme). Zur Darstellung der Carminsäure kocht man 3 Thle. zerriebener Cochenille mit 120 Thln. destillirten Wassers 20 Minuten lang, colirt die Flüssigkeit, decantirt sie nach dem Absetzen und fällt sie noch heiss mit einer nicht überschüssigen Lösung von Bleizucker in essigsaurem Wasser (auf 6 Thle. Bleizucker 1 Thl. Essigsäure) aus. Der voluminöse Niederschlag wird gesammelt, mit kochendem Wasser gewaschen, bis das Filtrat auf Zusatz von Quecksilberchloridlösung nur noch schwach opalisirt, hierauf in Wasser suspendirt und durch Schwefelwasserstoff zerlegt. Die vom Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit, welche neben Carminsäure noch Phosphorsäure und eine stickstoffhaltige Substanz enthält, wird zur weiteren Reinigung von Schwefelwasserstoff befreit, von Neuem mit essigsaurer Bleizuckerlösung gefällt, der Niederschlag ausgewaschen, abermals mit Schwefelwasserstoff zersetzt, das Filtrat bei höchstens 38° C. eingedampft und der Rückstand schliesslich im Vacuum ausgetrocknet. Von der auf diese Weise erhaltenen Säure werden sieben Achtel in siedendem, absolutem Alkohol gelöst, diese Lösung mit carminsaurem Blei (aus dem letzten Achtel der rohen Säure dargestellt) zur Entfernung der Phosphorsäure digerirt, das Filtrat zur Abscheidung von Unreinigkeiten mit etwas Aether versetzt und endlich nach abermaliger Filtration die Lösung verdunstet. Der Rückstand ist schliesslich im Vacuum zu trocknen. Die Carminsäure bildet eine purpurbraune, nach dem Zerreiben schön rothe, amorphe Masse, welche in Wasser und Alkohol in allen Verhältnissen löslich ist, sich in Aether aber nur wenig löst. Die alkoholische Lösung der reinen Säure wird durch Aether nicht gefällt. Durch Fällen der alkoholischen Carminsäurelösung mit Chloroform oder Benzol resultirt ein körniger, feurigrother Niederschlag, der nach dem Auswaschen mit Chloroform oder Benzol und darauffolgendem Trocknen sich wieder in absolutem Alkohol auflöst. Lässt man alsdann letztere Lösung langsam verdunsten, so scheidet sich krystallisirte Carminsäure in kleinen, rothen Prismen aus (Schunck, Marchlewski). Auch durch Lösen der amorphen Carminsäure in 4 Thln. Wasser, Eintragen dieser Lösung in die vierfache Menge Eisessig und Verdunsten dieser Mischung über Schwefelsäure lässt sich krystallisirte Carminsäure gewinnen (v. Miller, Rhode). Wird die wässerige Lösung der Carminsäure mit Thierkohle geschüttelt, so verschwindet die rothe Färbung und schwillt die Thierkohle zugleich zu einer gelatinösen Masse auf. Beim Erhitzen zersetzt sich die Carminsäure oberhalb 136° C. Die wässerige Lösung erleidet an der Luft keine Veränderung; durch nascirenden Wasserstoff wird sie entfärbt, jedoch tritt die Färbung beim Stehen an der Luft sehr bald wieder ein. Von kalter, concentrirter Salzsäure und Schwefelsäure wird die Carminsäure ohne merkliche Zersetzung gelöst. Erhitzt man dagegen 1 Thl. Carminsäure mit 25 Thln. concentrirter Schwefelsäure zwei bis drei Stunden lang auf 130 bis 140° C., so wird neben Ruficoccin: $C^{16}H^{10}O^{6}$, eine schwarze, in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlösliche Verbindung $C^{32}H^{20}O^{13}$ gebildet.

Das Ruficoccin, welches sich beim Verdünnen des violetten Reactionsproductes mit Wasser abscheidet und dem getrockneten Niederschlag durch

kochenden Alkohol entzogen werden kann, ist ein ziegelrothes, in Wasser und Aether wenig, in Alkohol leicht lösliches Pulver. Von Aetzalkalien wird es mit brauner, von concentrirter Schwefelsäure mit violetter Farbe gelöst.

Wird Carminsäure mit Salpetersäure von 1,37 bis 1,40 specif. Gewicht gekocht, so wird Oxalsäure und Nitrococcussäure: $C^8H^5(NO^2)^3O^3 + H^2O$ (Trinitrokresotinsäure), gebildet. Letztere krystallisirt in weissen, glänzenden, bei 170 bis 180° C. unter Zersetzung schmelzenden Schuppen, welche in Wasser, Alkohol und Aether mit gelber Farbe löslich sind. Mit Wasser auf 180° C. erhitzt, zerfällt sie in CO^2 und Trinitrometakresol: $C^7H^5(NO^2)^3O$ (Schmelzp. 105 bis 106° C.). Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wird die Carminsäure kaum verändert; eine Spaltung derselben in Carminroth und einen zuckerartigen Körper, wie man früher annahm, findet hierbei nicht statt.

Das sogenannte Carminroth ist identisch mit der Carminsäure. Wird die Carminsäure mit Wasser auf 200° C. erhitzt, so geht sie in ein in Wasser unlösliches, in Alkohol leicht lösliches, rothes Pulver, den Ruficarmin: $C^{16}H^{12}O^6$, über.

Kocht man eine mit überschüssigem Brom versetzte Lösung von 10 Thln. Carminsäure in 100 Thln. Essigsäure von 50 Proc. bis zur Verjagung des Broms, so scheiden sich beim Erkalten gelbe, beim Umkrystallisiren aus Alkohol farblos werdende, nadelförmige Krystalle von α-Bromcarmin: $C^{10}H^4Br^4O^3$, aus (Schmelzp. 247 bis 248° C.). Aus dem Filtrat resultirt durch Zusatz von Wasser β-Bromcarmin: $C^{11}H^5Br^3O^4$, welches sich durch Umkrystallisiren in glänzende, bei 232° C. schmelzende Nadeln verwandeln lässt. Wird α-Bromcarmin kurze Zeit mit starker Kalilauge gekocht, die Lösung durch Salzsäure zerlegt und der Niederschlag aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, so resultirt α-Oxybromcarmin: $C^{10}H^6Br^2O^5 + H^2O$, welches farblose, bei 207 bis 208° C. unter Zersetzung schmelzende Krystalle bildet.

Beim Schmelzen von Carminsäure mit Kalihydrat wird Oxalsäure, Bernsteinsäure und Coccinin: $C^{14}H^{12}O^5$ oder $C^{16}H^{14}O^6$, gebildet. Letzteres krystallisirt aus wässerigem Alkohol in gelben Blättchen, welche unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, schwer löslich in Aether sind. Diese Lösungen absorbiren Sauerstoff und nehmen hierdurch grüne und zuletzt purpurrothe Farbe an. Die Lösung des Coccinins in concentrirter Schwefelsäure färbt sich beim Erwärmen oder auf Zusatz von etwas Braunstein indigblau.

Durch Erhitzen mit Zinkstaub liefert die Carminsäure und das Ruficoccin einen bei 188° C. schmelzenden Kohlenwasserstoff: $C^{16}H^{12}$. Die Carminsäure trägt den Charakter einer schwachen Säure. Die Salze derselben sind jedoch wenig beständig und daher kaum von constanter Zusammensetzung darstellbar. Aetzalkalien färben die wässerige Lösung purpurroth; in der alkoholischen Lösung erzeugen sie purpurrothe Niederschläge. Die ätzenden alkalischen Erden rufen purpurfarbige, Thonerdesulfat und etwas Ammoniak schön carminrothe Fällungen hervor. Auch die Salze der meisten Schwermetalle bewirken rothe Niederschläge.

Die Carminsäure dient zum Färben anatomischer Präparate; in Verbindung mit Thonerde und Kalk findet die Carminsäure als Carmin, in ammoniakalischer Lösung als rothe Tinte Verwendung.

Carmin. Die genauen Vorschriften zur Darstellung des Carmins werden von den Fabrikanten gewöhnlich geheim gehalten. Zur Darstellung dieser feurigen, hochrothen Farbe kocht man Cochenille unter Zusatz von etwas Alaun oder von Alaun und Weinstein aus und lässt die klare Abkochung in flachen Porcellangefässen an der Luft stehen. Der nach einigen Tagen aus-

geschiedene, höchst fein vertheilte Farbstoff wird alsdann gesammelt und getrocknet. Aus der abgegossenen Flüssigkeit scheidet sich nach einiger Zeit noch eine geringere Sorte von Carmin ab. Zur besseren Abscheidung des Carmins wird bisweilen ein Zusatz von Eiweiss oder Hausenblase gemacht. Der eiweisshaltige Carmin ist schwer zerreibbar, während der mit Hausenblase bereitete leicht zerreibbar ist und daher als Schminke, sowie in der Blumenfabrikation Anwendung findet. Die Schönheit des Carmins hängt ab von der Qualität der Cochenille und von der Sorgfalt, welche bei der Bereitung obwaltete. Die gute Beschaffenheit des Carmins ergiebt sich einestheils durch die feurigrothe Farbe, anderentheils durch die möglichst vollständige Löslichkeit in ammoniakhaltigem Wasser. Der in letzterem Falle sich allmählich bildende Absatz bestehe, abgesehen von einer geringen Menge Kalk und vielleicht etwas Zinnoxyd, nur aus Aluminiumhydroxyd; er sei frei von Stärke, Kreide, Gyps, Thon etc. Nach Liebermann enthielt ein als Carminnakarat bezeichneter Carmin 17 Proc. Wasser, 3,07 Proc. Stickstoff, entsprechend 20 Proc. Eiweissstoffen, 7 Proc. Asche und 56 Proc. Farbstoff. S. Feitler fand sogar 20,5 Proc. Wasser, 7,1 Proc. Asche und 4,3 Proc. Stickstoff.

Die sogenannten Carminlacke, welche sich im Handel als Carminlack, Florentiner-, Venetianer-, Wiener-, Münchener-, Pariser-, Kugellack etc. finden, sind Verbindungen von Carminsäure mit Thonerde oder Zinnoxyd, meistens gemengt mit überschüssigem Thonerde- oder Zinnoxydhydrat. Zur ihrer Darstellung werden die Cochenillerückstände von der Carmindarstellung oder geringere Sorten von Cochenille mit Alaunlösung ausgekocht und die Abkochung nach weiterem Zusatz von Alaun oder von Zinnsalz, mit Alkalicarbonat gefällt. Zur Prüfung auf beigemengte Farbholzlacke kocht man nach Fehling den zu untersuchenden Carminlack mit wenig Wasser und fügt etwas Eisenchlorid zu. Die Farbe geht hierdurch in ein schmutziges Rothbraun über, wird jedoch auf Zusatz von Oxalsäure wieder roth; Farbholzlacke nehmen hierbei eine dunkelgelbe Farbe an.

Die getrockneten Weibchen von *Coccus ilicis*, welche in Südfrankreich, Spanien und Portugal, besonders auf der Stein- und Kermeseiche, *Quercus coccifera*, leben und als Kermes zum Färben dienen, scheinen neben einem gelben Farbstoff einen der Carminsäure ähnlichen Körper zu enthalten. Nach R. Heise enthält die Kermesschildlaus zwei Farbstoffe, einen krystallisirbaren rothgelben und einen braunen, amorphen, die beide in Aether löslich sind und sich durch ihr Verhalten gegen Fällungsmittel und durch ihr Spectrum von den Cochenillefarbstoffen unterscheiden.

Carotin: $C^{26}H^{38}$[1]) nach Arnaud, findet sich neben Hydrocarotin: $C^{18}H^{30}O$ (?) [vergl. S. 685], in der Wurzel der cultivirten Mohrrübe, *Daucus Carota* (Wackenroder, 1832), in den Tomaten, sowie als ein Begleiter des Chlorophylls in den Blättern und Früchten sehr vieler Pflanzen (Arnaud). Um es zu gewinnen, presst man die zerriebenen Mohrrüben unter Zusatz von etwas Wasser wiederholt aus und fällt die vereinigten Flüssigkeiten mit verdünnter Schwefelsäure und etwas Gerbsäure. Das ausgeschiedene Coagulum, welches ausser Eiweiss das Carotin und Hydrocarotin enthält, wird gepresst und im halbtrockenen Zustande sechs- bis siebenmal mit seinem fünf- bis sechsfachen Volum Alkohol von 80 Proc. ausgekocht, wodurch Hydrocarotin und Mannit gelöst werden. Der getrocknete Rückstand wird hierauf mit Schwefelkohlenstoff ausgekocht, die blutrothe Lösung durch

[1]) Nach A. Hilger besteht das Carotin aus einem Gemisch von Palmitinsäure-, Stearinsäure- und anderen Fettsäure-Aethern des Phytosterins (s. S. 684).

Destillation auf ein kleines Volum gebracht und der Rückstand mit seinem gleichen Volum absoluten Alkohols gemischt, worauf bei ruhigem Stehen das Carotin allmählich auskrystallisirt. Die ausgeschiedenen Krystalle sind schliesslich noch so lange mit kochendem Alkohol von 80 Proc. und hierauf mit heissem, absolutem Alkohol zu waschen, bis letzterer nur noch schwach gefärbt wird (Husemann). Das Carotin bildet kleine, dunkelrothe, sammetglänzende oder goldglänzende, bei 167,8° C. schmelzende Tafeln, welche in der Wärme nach Veilchen riechen. In Wasser, ätzenden Alkalien und Säuren ist es unlöslich, schwer löslich in Alkohol, Aether und Chloroform. Von Benzol, Schwefelkohlenstoff, Fetten und ätherischen Oelen wird es leicht gelöst. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit schön purpurblauer Farbe; Wasser scheidet aus dieser Lösung grüne, amorphe Flocken von amorphem Carotin ab. Schwefligsäuregas färbt das Carotin dunkel indigblau, wässerige schweflige Säure dagegen kaffeebraun. Im Licht wird es bald farblos und unkrystallisirbar.

Nach Arnaud ist das Carotin (Caroten) auch identisch mit Erythrophyll aus Pfirsich- und Sykomorenblättern. Zur Darstellung empfiehlt Arnaud, Mohrrüben, die den Winter über gelagert haben, auszupressen, den Saft mit Bleiacetat zu fällen und den getrockneten Niederschlag ebenso wie den Pressrückstand mit Schwefelkohlenstoff zu extrahiren. Das Arnaud'sche Carotin soll mit Begierde Sauerstoff aufnehmen und sich in Benzollösung mit Jod zu einem kupferglänzenden Jodid: $C^{26}H^{38}J^2$, verbinden.

Ob der roth gefärbte, bei 187 bis 188° C. schmelzende Kohlenwasserstoff $C^{26}H^{16}$ (s. S. 1138), welcher beim Leiten von Fluorendampf über erhitztes Bleioxyd entsteht, zu dem Carotin in Beziehung steht, ist nicht bekannt.

Hydrocarotin: $C^{18}H^{30}O$ (?), ist nach Husemann in der Mohrrübe und nach Brimmer in der Angelicawurzel (s. S. 1652) enthalten. Zur Darstellung desselben entfernt man den rothbraunen Schlamm, welcher sich zunächst aus den alkoholischen Auskochungen des aus dem Mohrrübensaft erhaltenen Coagulums abscheidet, und überlässt dann die Flüssigkeit längere Zeit der Krystallisation. Die ausgeschiedenen Krystalle werden durch Auswaschen mit Wasser von beigemengtem Mannit befreit und endlich aus wenig heissem Alkohol umkrystallisirt. Es bildet dünne, farblose, glänzende, bei 137,5° C. schmelzende Blättchen, welche unlöslich in Wasser, wenig löslich in kaltem Alkohol, leicht löslich in Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Aether und Benzol sind. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit rubinrother Farbe. Das Hydrocarotin scheint ein cholesterinartiger Körper zu sein (vergl. S. 685).

Carthamin: $C^{14}H^{16}O^7$, ist neben Safflorgelb: $C^{24}H^{30}O^{15}$, im Safflor, den getrockneten Blumenblättern von *Carthamus tinctorius*, enthalten. Nach Gohde soll dem Carthamin die Formel $C^{13}H^{18}O^4$, dem Safflorgelb die Formel $C^{35}H^{48}O^{20}$ zukommen. Zur Darstellung des Carthamins erschöpft man den Safflor behufs Entfernung des Safflorgelbes mit Wasser, rührt den Rückstand mit Wasser, welches mit 15 Proc. krystallisirter Soda versetzt ist, zum Brei an, presst die Masse nach einigen Stunden aus und neutralisirt den Auszug nahezu mit Essigsäure. Das Carthamin wird alsdann durch eingelegte Baumwolle niedergeschlagen, die gefärbte Baumwolle nach 24 Stunden herausgenommen, gewaschen, mit fünfprocentiger Sodalösung digerirt und aus der dunkelgelben Lösung das Carthamin durch Citronensäure gefällt. Die ausgeschiedenen Flocken werden hierauf gesammelt, mit Wasser gewaschen, in starkem Alkohol gelöst und die Lösung verdunstet (Schlieper). Das Carthamin bildet ein dunkelrothes, grünlich schillerndes, amorphes Pulver, welches sich kaum in Wasser und in Aether, leichter in Alkohol löst. Von ätzenden und kohlensauren Alkalien wird es mit tief gelbrother Farbe

leicht gelöst. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit gelbrother Farbe; Wasser scheidet es aus dieser Lösung nicht wieder ab. Beim Schmelzen mit Kalihydrat liefert es Oxalsäure und Paraoxybenzoësäure (Malin).

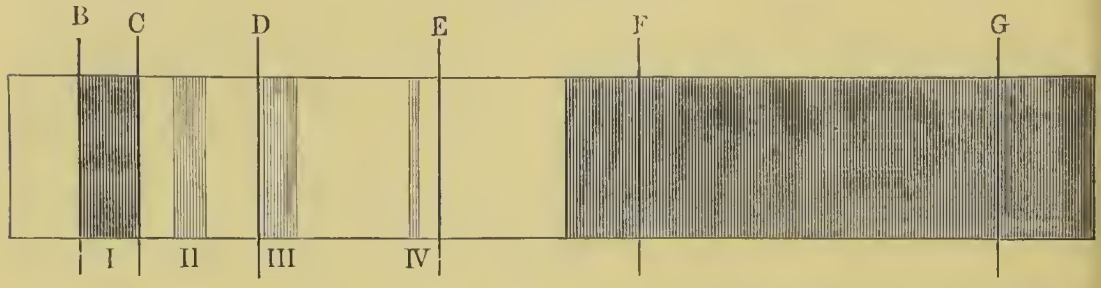
Das Safflorgelb: $C^{24}H^{30}O^{15}$, wird aus dem wässerigen Auszug des Safflors (s. oben) gewonnen, indem man ihn mit Essigsäure ansäuert, mit Bleiacetat fällt und aus dem Filtrat durch Zusatz von Ammoniak die Bleiverbindung des Safflorgelbs abscheidet. Letztere wird durch Schwefelsäure zerlegt, die Lösung des Farbstoffs zum Syrup eingedampft und diesem das Safflorgelb durch absoluten Alkohol entzogen. Es bildet eine amorphe, leicht zersetzliche, braungelbe Masse, die in Wasser und Alkohol löslich ist (Schlieper).

Chlorophyll (Blattgrün), kommt gebunden an Protoplasma in Form von abgerundeten, mehr oder minder zusammengeballten, bisweilen auch stern- und bandförmigen Massen in allen selbständig assimilirenden, und auch in einigen schmarotzenden Pflanzen (z. B. *Neottia nidus avis*) vor. Es ist die Ursache der Grünfärbung der Blätter und anderer grüner Pflanzentheile. Ueber die Entstehung des Chlorophylls ist nur sehr wenig bekannt; sie ist abhängig von dem Vorhandensein von Eisen, von einer gewissen Temperatur und Lichtintensität, sowie besonders von der Einwirkung der gelben Strahlen des Spectrums und der rechts und links davon gelegenen. Die chemische Kenntniss dieses Farbstoffs ist noch eine unsichere und lückenhafte, um so mehr, als es bisher unentschieden ist, ob es sich bei dem Chlorophyll der verschiedenen Pflanzen nur um ein und denselben oder um verschiedene, vielleicht einander sehr nahestehende grüne Farbstoffe handelt. Die vielfachen Widersprüche, welche in den zahlreichen Arbeiten obwalten, die über die chemische und physikalische Natur des Chlorophylls vorliegen, finden weiter eine Erklärung in der überaus leichten Zersetzbarkeit des naturellen Pigmentes und der hierdurch erschwerten, wenn nicht unmöglich gemachten Reindarstellung. Das Chlorophyll kann den frischen, grünen Pflanzentheilen durch Extraction mittelst Alkohol, Aether, Benzol und ähnlichen Lösungsmitteln entzogen werden. Das Chlorophyll wird leichter ausgezogen, wenn man die frischen Blätter, um sie zu tödten, zunächst mit Wasser abkocht, sie dann durch Abpressen möglichst von Wasser befreit, mit Alkohol abspült und sie dann mit dem betreffenden Lösungsmittel extrahirt. Die auf diese Weise gewonnenen Lösungen zeigen in durchfallendem Lichte eine intensiv grüne, bei starker Concentration eine rothe Färbung und besitzen blutrothe Fluorescenz. Ausser Chlorophyll enthalten dieselben jedoch noch verschiedene Stoffe, wie Fett, Wachs, Harz, stickstoffhaltige Körper, die zu dem Farbstoff in keinerlei Beziehung stehen. Die vollständige Beseitigung dieser Beimengungen, ohne dabei das Chlorophyll zu verändern oder zu zersetzen, ist bisher bei der geringen Beständigkeit dieses Farbstoffs nicht gelungen. Das nach den verschiedenen, im Laufe der Zeit in Vorschlag gebrachten Methoden dargestellte Chlorophyll besteht daher gewöhnlich aus einem Gemisch des Farbstoffs mit anderen Pflanzenbestandtheilen, oder es ist ein Zersetzungs- oder Spaltungsproduct des naturellen Pigmentes. Letzteres gilt von dem Chlorophyll von Berzelius und von Kromayer und Ludwig, von dem Chlorophyll Sachsse's, von dem Chlorophyllan von Hoppe-Seyler (siehe unten) etc.

Das naturelle Chlorophyll scheint zu den Lecithinen (s. S. 654) in naher Beziehung zu stehen. — Seiner Elementarzusammensetzung nach besteht das durch Lösungsmittel isolirte Chlorophyll aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff. Ob dasselbe im naturellen Zustande ausser Phosphor auch noch Eisen, welches man als nothwendig zu seiner Entstehung betrachtet, enthält,

ist zweifelhaft. Sehr charakteristisch für die Lösungen des Chlorophylls ist sein Absorptionsspectrum. Eine sehr concentrirte Lösung desselben lässt nur das am wenigsten brechbare Roth von der Fraunhofer'schen Linie *B* hindurchgehen, während der Rest des Spectrums absorbirt wird. Bei stärkerer Verdünnung kommt zunächst das Grün wieder zum Vorschein, und zwar getheilt durch einen schwachen Absorptionsstreifen. Bei noch weiterer Verdünnung tritt dann erst das eigentliche, für das Chlorophyll charakteristische Absorptionsspectrum (Fig. 104) hervor. Dasselbe zeigt *I.* im Roth, zwischen den Fraunhofer'schen Linien *B* und *C*, einen breiten, dunkeln Absorptionsstreifen, *II.* einen schwächeren Absorptionsstreifen im Orange, zwischen *C* und *D*, *III.* einen schwächeren Absorptionsstreifen im Grüngelb, unmittelbar hinter *D*, *IV.* einen schmalen Absorptionsstreifen im Grün, vor der Linie *E*. Letzterer ist derselbe Streifen, welcher auch bei etwas grösserer Concentration

Fig. 104.



der Lösung beobachtet wird. Von allen Streifen ist *I.* der schwärzeste und charakteristischste; er tritt noch auf in Chlorophylllösungen, deren grünliche Färbung kaum noch wahrnehmbar ist.

Schüttelt man eine alkoholische Chlorophylllösung mit Ligroïn, so geht nach Sachsse in letzteres vorzugsweise ein blauer, als Kyanophyll bezeichneter Farbstoff über, während in dem Alkohol ein gelber, Xanthophyll genannter Farbstoff gelöst bleibt. Ob jedoch das naturelle Chlorophyll thatsächlich aus einem Gemisch von Kyanophyll und Xanthophyll, wie es nach diesem Verhalten den Anschein hat, besteht, oder ob diese Stoffe schon als Spaltungsproducte des eigentlichen Chlorophylls anzusehen sind, ist zweifelhaft.

Wie bereits erwähnt, zeichnen sich die Lösungen des Chlorophylls durch eine grosse Unbeständigkeit aus. Sie ändern bereits ihre Farbe (indem letztere in Fólge einer Oxydation aus Grün in Braungelb übergeht), wenn sie der Luft und dem Licht ausgesetzt werden. Diese Zersetzung vollzieht sich um so rascher, je mehr das betreffende Lösungsmittel Sauerstoff zu absorbiren vermag. Auch in der lebenden Pflanze scheint das Chlorophyll, im Zusammenhang mit dem Assimilationsprocess, eine abwechselnde Zerstörung und Neubildung zu erfahren. Durch Salzsäure, auch durch Weinsäure, Aepfelsäure und Oxalsäure, wird das Chlorophyll in einen blaugrünen Farbstoff, das Phyllocyanin oder die Phyllocyansäure, und in einen gelben, das Phylloxanthin, zerlegt (Schunck, Marchlewski). Schüttelt man die salzsaure Lösung des Chlorophylls mit Aether, so nimmt dieser das Phylloxanthin, im Verein mit den gelben in dem Rohchlorophyll präexistirenden gelben oder rothen Farbstoffen (Carotin etc.), mit grüngelber Farbe auf, wogegen das Phyllocyanin in der Lösung verbleibt. Ueber die Reindarstellung des Phylloxanthins und Phyllocyanins s. unten.

Das Phylloxanthin bildet eine dunkelgrüne, fast schwarze Masse, die von kochendem, absolutem Alkohol leicht aufgenommen wird, sich aber beim Erkalten wieder abscheidet. In Aether, Schwefelkohlenstoff und Chloro-

form ist es mit gelbbrauner Farbe löslich. Kupferacetat erzeugt in heisser essigsaurer Phylloxanthinlösung eine krystallisirbare Doppelverbindung. Durch Einwirkung von trockenem Chlorwasserstoff auf eine ätherische Lösung des Phylloxanthins geht letzteres in Phyllocyanin über.

Das Phyllocyanin scheidet sich aus Eisessiglösung in kleinen blauschwarzen Kryställchen aus, die sich in siedendem Alkohol, leichter in Aether, Eisessig und Chloroform mit dunkelgrüner Farbe lösen. Auch von starker Salzsäure und concentrirter Schwefelsäure wird es in Gestalt von Salzen gelöst. Bei Gegenwart von organischen Säuren liefert das Phyllocyanin mit den Salzen einiger Schwermetalle Doppelverbindungen, von denen besonders die Kupferacetatverbindung: $C^{68}H^{71}N^5O^{17}Cu^2$ (nach Schunck und Marchlewski), gut krystallisirt. Auf einen Gehalt von Phyllocyaninkupfer: $(C^{24}H^{27}N^2O^4)^2Cu$, ist nach Tschirch die Grünfärbung der gekupferten grünen Conserven (Erbsen, Bohnen etc.) zurückzuführen.

Wird das Phyllocyanin mit starker Salzsäure eingedampft, so geht es nach Schunck und Marchlewski in Phyllotaonin: $C^{40}H^{39}N^6O^5.OH$, über. Die gleiche Umwandlung findet durch Einwirkung von Alkalien statt. Das Phyllotaonin scheidet sich aus Aether in schuppenförmigen Krystallen aus, die im reflectirten Lichte stahlblau aussehen. Dieselben lösen sich in kochendem Alkohol und Aether, sowie in Chloroform und Benzol mit blaugrüner Farbe. Auch die Lösung in starker Salzsäure ist blaugrün gefärbt, wogegen die Lösung in Eisessig violett gefärbt ist.

Phylloporphyrin: $C^{32}H^{34}N^4O^2$, resultirt neben amorphem, in Aether mit braunrother Farbe löslichem Phyllorubin nach Schunck und Marchlewski, wenn Phyllotaonin, Phylloxanthin, Phyllocyanin oder Alkachlorophyll (s. unten) mit alkoholischer Kalilauge einige Stunden auf 190° C. erhitzt werden. Das Phylloporphyrin krystallisirt aus Aether in glänzenden, dunkel rothvioletten Prismen, welche sich schwer in Alkohol und Aether, leichter in Chloroform mit rother Farbe und starker Fluorescenz lösen. Eisessig und Mineralsäuren lösen es leicht mit rothvioletter Farbe. Dasselbe zeigt in den Eigenschaften und in dem Spectrum grosse Aehnlichkeit mit Hämatoporphyrin (s. Blut).

Alkachlorophyll: $C^{52}H^{57}N^7O^7$ (nach Schunck und Marchlewski), entsteht bei der Einwirkung von Aetzalkalien auf Chlorophyll. Zu dessen Darstellung wird Gras auf dem Wasserbade mit Alkohol extrahirt, dieser Auszug 24 Stunden bei Seite gestellt, nach dem Filtriren mit Aetznatronstückchen versetzt und einige Stunden lang am Rückflusskühler gekocht. Nach 24stündigem Stehen wird filtrirt und das Filtrat mit CO^2 gesättigt. Der hierdurch erzeugte, aus dem Natronsalz des Alkachlorophylls, $NaHCO^3$, etc. bestehende Niederschlag wird hierauf gesammelt, mit absolutem Alkohol gewaschen, alsdann in wenig Wasser gelöst und diese Lösung mit Kochsalz gefällt. Das hierdurch abgeschiedene Natriumsalz des Alkachlorophylls ist hierauf zu sammeln, mit Kochsalzlösung auszuwaschen, zu trocknen und mit heissem Alkohol zu extrahiren. Der beim Verdampfen dieses Auszuges verbleibende Rückstand ist sodann in Wasser zu lösen, die Lösung mit Aether zu überschichten und damit, nach dem Ansäuern mit Essigsäure, auszuschütteln. Durch Verdunsten der auf diese Weise erhaltenen Lösung bleibt das Alkachlorophyll als eine dunkel blaugrüne Masse zurück, die unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und Aether, leicht löslich in verdünnten Aetzalkalien und in starker Salzsäure ist. Letztere Lösungen zeigen dunkel smaragdgrüne Farbe und stark rothe Fluorescenz. Durch Einwirkung von Säuren geht das Alkachlorophyll in Phyllotaonin (s. oben) über.

Nach Schunck und Marchlewski geht das Chlorophyll durch Säure zunächst in Chlorophyllan (s. unten), dann in Phylloxanthin, dann in Phyllocyan und schliesslich in Phyllotaonin über. Durch Aetzalkalien dagegen verwandelt es sich in Alkachlorophyll, welches dann unter dem Einfluss von Säuren ebenfalls in Phyllotaonin übergeht.

Darstellung von Chlorophyll, Phyllocyan, Phylloxanthin, Chlorophyllan und Reinchlorophyll.

Nach Berzelius wird das Chlorophyll dargestellt, indem man frische Blätter mit Alkohol extrahirt, die alkoholische Lösung im Wasserbade eindampft, den Rückstand mit Salzsäure von 1,14 specif. Gewicht wiederholt auszieht, die klare Lösung mit Wasser fällt, das ausgeschiedene Chlorophyll in Kalilauge löst und mit Essigsäure wieder ausfällt. Das Chlorophyll scheidet sich hierbei in grünen, amorphen Flocken aus, welche unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether, Eisessig, concentrirter Schwefelsäure, starker Salzsäure und wässerigen Aetzalkalien sind.

Nach Kromayer und Ludwig wird das Phyllocyanin, der blaugrüne Bestandtheil des Chlorophylls, dargestellt, indem man den ausgepressten trüben Saft der grünen Blätter des Winterweizens mit etwas Alkohol vermischt, die Mischung im Wasserbade erwärmt, das entstandene Coagulum aus Eiweiss und Chlorophyll von der gelbbraunen Flüssigkeit trennt, mit Wasser wäscht, auspresst und mit Aether extrahirt. Der Aether wird alsdann vom Auszug abdestillirt, der dunkelgrüne Rückstand mit kaltem Alkohol gewaschen und das Ungelöste in kochendem Alkohol gelöst. Hierauf fügt man zu der Lösung alkoholische Kalilauge, erhitzt kurze Zeit zum Sieden, verdünnt die grüne Flüssigkeit mit Wasser und neutralisirt sie mit Salzsäure. Der entstandene gelbe Niederschlag ist alsdann abzufiltriren, die tiefblaue Lösung dagegen im Wasserbade einzudampfen und das in blauen Flocken sich allmählich abscheidende Phyllocyanin zu sammeln. Dasselbe bildet nach dem Trocknen eine spröde, dunkelblaue, amorphe Masse, die von Alkohol mit blauer Farbe, welche durch Zusatz von concentrirter Salzsäure in Blaugrün übergeht, gelöst wird.

Nach Schunck und Marchlewski wird zur Darstellung von Phyllocyanin frisches Gras mit siedendem starkem Alkohol extrahirt und hierauf in die durch zweitägiges Stehen geklärte Lösung Chlorwasserstoff eingeleitet. Der hierdurch allmählich ausgeschiedene fast schwarze, das Phyllocyan und das Phylloxanthin enthaltende Niederschlag wird alsdann gesammelt, mit kaltem Alkohol gewaschen und hierauf in Aether gelöst. Die filtrirte ätherische Lösung wird sodann wiederholt mit starker Salzsäure ausgeschüttelt, diese Flüssigkeiten werden mit viel Wasser verdünnt, das hierdurch ausgeschiedene blauschwarze Phyllocyan wird mit Wasser gewaschen, hierauf in Eisessig gelöst und werden diese Lösungen schliesslich der Verdunstung überlassen.

Zur Gewinnung des Phylloxanthins verdunstet man obige, mit Salzsäure ausgeschüttelte Aetherlösung, löst die ausgeschiedene braune Masse in Chloroform und fällt diese Lösung mit Alkohol. Der hierdurch gebildete Niederschlag wird hierauf mit Alkohol gewaschen und schliesslich in heissem Eisessig gelöst. Beim Erkalten scheidet sich das Phylloxanthin aus letzterer Lösung aus. Dasselbe ist durch Wiederholung dieser Operation noch weiter zu reinigen.

Zur Gewinnung des Chlorophyllans, des sogenannten krystallisirten Chlorophylls, werden nach Hoppe-Seyler frische Grasblätter durch wiederholte Extraction mit Aether erschöpft und dann mit kochendem,

absolutem Alkohol extrahirt. Beim Erkalten dieses alkoholischen Auszuges scheiden sich feine, rothe Krystallblättchen von Erythrophyll (vielleicht identisch mit Carotin, bezüglich dem rothen Farbstoff der herbstlichen Blätter) ab, welche roth im durchfallenden, grünlich bis weisssilberglänzend im auffallenden Lichte erscheinen. Die von diesen Krystallen getrennte Flüssigkeit wird bei mässiger Wärme verdunstet, der Rückstand mit Wasser von Salzen und Zucker befreit und hierauf in Aether gelöst. Die beim Verdunsten des Aethers sich ausscheidenden Krystallkörner werden mit kaltem Alkohol gewaschen, in heissem Alkohol gelöst, das beim Erkalten sich wieder Ausscheidende abermals mit kaltem Alkohol gewaschen und dann in Aether gelöst. Beim Verdunsten der ätherischen Lösung scheiden sich reinere Krystalle ab, die durch Wiederholung obiger Operationen noch weiter gereinigt werden können. Das Chlorophyllan bildet kleine, flache, dunkelgrüne, häufig rosettenförmig vereinigte Nadeln und Tafeln von der Consistenz des Bienenwachses, welche im durchfallenden Lichte braun erscheinen. Sie schmelzen im völlig trockenen Zustande oberhalb 110° C. zu einer schwarzen Flüssigkeit. In kaltem Alkohol ist das Chlorophyllan schwer löslich, von kochendem Alkohol, von Aether, Benzol, Chloroform, Petroleumäther wird es leicht gelöst. Die alkoholische, olivengrüne Lösung zeigt rothe Fluorescenz, ähnlich der frisch bereiteten Chlorophylllösung. Die ätherische Lösung des Chlorophyllans zeigt noch, wenn sie 0,001 g davon im Liter enthält, den charakteristischen Absorptionsstreifen des Chlorophylls im Roth zwischen *B* und *C* (s. Fig. 104); die Absorptionsstreifen zwischen *D* und *F* erscheinen dunkler und breiter als bei frischen Pflanzenauszügen. Mit Reductionsmitteln liefert es gelbe, mit Oxydationsmitteln rothe und andere Farbstoffe. Beim Kochen mit alkoholischem Kali liefert es Cholin (s. S. 710), Glycerinphosphorsäure (s. S. 605) und die in blauschwarzen Rhomboëdern krystallisirende Chlorophyllansäure. Bei der Analyse des Chlorophyllans wurden in Procenten gefunden C: 73,74; H: 9,72; N: 5,68; P: 1,38; Mg: 0,34; O: 9,52.

Nach Tschirch ist das Chlorophyllan ein Oxydationsproduct des Reinchlorophylls, welches im Lichte, sowie unter dem Einflusse von Säuren, ebenso beim Trocknen der grünen Pflanzen, daraus gebildet wird. Durch Reduction mit Zinkstaub in alkoholischer Lösung wird das Chlorophyllan wieder zu Reinchlorophyll reducirt.

Zur Darstellung des Reinchlorophylls stellt man zunächst nach Hoppe-Seyler Chlorophyllan dar, oder man bereitet letzteres, indem man Gras mit siedendem Alkohol extrahirt, nach dem Erkalten filtrirt, zur Trockne verdampft und den verbleibenden schmierigen Rückstand wiederholt mit heissem Wasser wäscht, bis dasselbe farblos abläuft. Der Rückstand wird hierauf in kaltem Aether gelöst, die Lösung zur Hälfte eingedampft und dann der Krystallisation überlassen. Die ausgeschiedenen Krystalle werden hierauf gesammelt, in Alkohol wieder gelöst und die Lösung mit Zinkstaub im Wasserbade erwärmt. Es resultirt auf diese Weise eine schöne smaragdgrüne, roth fluorescirende, sehr beständige Lösung, die beim Verdunsten das Reinchlorophyll in grünen öligen Tropfen zurücklässt. Das Reinchlorophyll löst sich nicht in Wasser, dagegen leicht in Alkohol, Aether, fetten und ätherischen Oelen.

Für praktische Zwecke lässt sich das Reinchlorophyll darstellen, indem man durch Aether entfettetes Gras heiss mit Alkohol auszieht, diese Lösung mit Zinkstaub erwärmt, filtrirt, mit Zinkstaub zur Trockne eindampft, den Rückstand mit Aether extrahirt und diese Lösung verdunstet.

Das wasserlösliche Reinchlorophyll des Handels besteht meist aus einem Alkalisalz des Alkachlorophylls (s. S. 1747).

In welcher Beziehung das Hypochlorin, welches sich nach Pringsheim in jeder chlorophyllgrünen Pflanzenzelle befindet, zum Chlorophyll steht, ist zweifelhaft. Das Gleiche gilt von dem β-Chlorophyll, einem dem Chlorophyll sehr ähnlichen, durch Reduction von Phyllocyan mit Zinkstaub in alkoholischer Lösung entstehenden Farbstoffe, sowie von dem gelben Etiolin (Pringsheim), welches sich in den bei Lichtabschluss aufgezogenen (etiolirten) Pflanzen findet. Dasselbe ist vielleicht identisch mit dem Xanthophyll der chlorophyllhaltigen Blätter (s. oben), dagegen verschieden von dem Xanthophyll der herbstlich gelben Blätter (s. S. 1739).

Chrysophyll nennt Karsten einen gelben, krystallinischen Körper, der im Frühjahr in *Mercurialis perennis* und in den Blättern von *Ulmus campestris* enthalten sein soll. Das Chrysophyll soll schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht löslich in Aether und Benzol sein. Schwefelsäure soll dasselbe blau färben.

Ueber die Farbstoffe der Florideen, Fucusarten, Algen und Flechten, welche als Phykochrom, Phykoerythrin, Phykocyan, Phykohämatin etc. bezeichnet werden, ist vorläufig nur wenig Positives bekannt.

Curcumin: $C^{19}H^{14}O^4(O.CH^3)^2$ nach Ciamician und Silber (Curcumagelb), ist neben ätherischem Oel (s. S. 1240) in der Curcumawurzel, der Wurzel von *Curcuma longa* und *C. viridiflora* enthalten. Zur Darstellung desselben erschöpft man zerkleinerte Curcumawurzel im Soxhlet'schen Extractionsapparate (s. Milch) mit Schwefelkohlenstoff und extrahirt dann den Rückstand in der gleichen Weise mit Aether. Die nach dem Abdestilliren des Aethers verbleibende Masse wird mit kaltem Alkohol gewaschen und alsdann wiederholt aus siedendem Methylalkohol oder siedendem Benzol umkrystallisirt (Jackson, Menke). Das Curcumin bildet rothgelbe, bei 183° C. schmelzende Prismen, welche in Alkohol und Aether, besonders in der Wärme, leicht löslich sind. In Benzol ist es in der Kälte sehr wenig (1 : 2000), in Schwefelkohlenstoff, auch in der Wärme, gar nicht löslich. Die Lösungen des Curcumins sind intensiv gelb gefärbt und zeigen grünliche Fluorescenz. Von wässerigen, ätzenden und kohlensauren Alkalien wird es mit intensiv rothbrauner Farbe gelöst. Durch Kalk- und Barytsalze wird die Lösung des Curcumins rothbraun, durch Bleisalze feurigroth gefällt. Durch Borsäurelösung wird das Curcumin erst nach dem Trocknen rothbraun gefärbt; verdünnte Säuren verhindern die Reaction nicht, verdünnte Aetzalkalien führen dagegen die rothbraune Farbe in Blaugrün über: Reaction auf Borsäure (s. I. anorgan. Theil, S. 440). — Kocht man eine alkoholische Curcuminlösung bei Gegenwart von Borsäure mit verdünnter Schwefelsäure, so nimmt die Flüssigkeit eine rothe Färbung an, und es scheidet sich beim Erkalten oder auf Zusatz von Wasser ein rothes, metallisch grün glänzendes Krystallpulver, das sogenannte Rosocyanin, ab (Schlumberger). Letzteres ist in Wasser und in Aether unlöslich; Alkohol löst es mit rother, auf Zusatz von Aetzalkali vorübergehend in Lasurblau übergehender Farbe. Concentrirte Mineralsäuren lösen das Curcumin nur in geringer Menge auf, und zwar unter Zersetzung mit carmoisinrother Farbe. Von Salpetersäure wird es in Oxalsäure, von Chromsäure in Terephtalsäure, durch schmelzendes Aetzkali in Protocatechusäure übergeführt. Kaliumpermanganat liefert neben anderen Producten etwas Vanillin.

Essigsäureanhydrid führt das Curcumin in Diacetyl-Curcumin: $C^{19}H^{12}O^2(O.CH^3)^2(O.C^2H^3O)^2$, über; gelbe, bei 170° C. schmelzende Nadeln. Durch Natriumamalgam wird Curcumin zu Hydrocurcumin reducirt; bräunlichweisses, gegen 100° C. schmelzendes Pulver, welches in Wasser unlöslich, in Aether wenig löslich, in Alkohol, Eisessig und Kalilauge leicht

löslich ist. Wird Curcumin mehrere Stunden lang mit Zinkstaub und Essigsäure gekocht, so wird Hydrocurcuminanhydrid als ein schmutzigweisses, gegen 120° C. schmelzendes Pulver gebildet, welches sich ähnlich wie Hydrocurcumin verhält. Hydroxylamin und Phenylhydrazin reagiren ebenfalls mit Curcumin. Brom erzeugt in Schwefelkohlenstofflösung amorphes Curcuminhexabromid: $C^{21}H^{20}O^6Br^6$, in Eisessiglösung rothes, amorphes Hexabromcurcumin: $C^{21}H^{14}Br^6O^6$ (?), Jackson, Menke.

Die Verwendung des Curcumagelbs zum Färben von Wolle und Seide ist eine sehr geringe. Im unreinen Zustande findet dasselbe in Gestalt von Curcumatinctur (aus 1 Thl. zerkleinerter Curcumawurzel und 7,5 Thln. Alkohol, unter Anwendung von Wärme, bereitet) und von Curcumapapier (Schreibpapier, welches mit obiger, zuvor filtrirten und dann noch mit 3 Thln. Alkohol und 4 Thln. Wasser verdünnten Tinctur gefärbt und dann getrocknet ist) zur Erkennung alkalisch reagirender Flüssigkeiten Verwendung. Der Curcumafarbstoff ist jedoch ein weniger empfindliches Reagens, als der Farbstoff des Lackmus. Gutes Curcumapapier werde durch einen Tropfen einer Mischung aus 1 ccm $^1/_{10}$-Normal-Kalilauge und 25 ccm Wasser sofort gebräunt.

Zur Erkennung des Curcumagelbs lässt man einen Chloroform- oder Alkoholauszug desselben auf einem Papier eintrocknen, welches mit phosphorsäurehaltiger Borsäurelösung imprägnirt ist; das Papier nimmt alsdann eine rothbraune Färbung an, die durch verdünnte Natronlauge in Blaugrün oder Grünschwarz übergeht.

Droserafarbstoffe. Die Wurzelknollen der australischen *Drosera Whittakeri* enthalten zwei Farbstoffe, die durch Auskochen mit Alkohol, Verdunsten der Auszüge, Fällen des Rückstandes mit Wasser, Sublimiren des Niederschlages und Umkrystallisiren des Sublimats aus Alkohol oder Eisessig erhalten werden. Hierbei scheiden sich zunächst rothe, glänzende, bei 192 bis 193° C. schmelzende Tafeln der Verbindung $C^{11}H^8O^5$, Trioxymethylnaphtochinon, aus, während aus der Mutterlauge rothe, bei 164 bis 165° C. schmelzende Nadeln der Verbindung $C^{11}H^8O^4$ auskrystallisiren (Rennie).

Euxanthinsäure: $C^{19}H^{16}O^{10} + 3H^2O$ (Purreesäure, Porrisäure), kommt im Wesentlichen an Magnesium gebunden im Purree (Piuri, Indisch Gelb) vor (Erdmann, Laurent, Stenhouse u. A.). Das Purree kommt aus Ostindien und China in kugeligen, etwa 100 g schweren, aussen braunen, innen schön gelben Massen in den Handel. Dieselben sollen der eingetrocknete Harn von Kameelen, Büffeln und Elephanten sein, sie werden auch als der Bodensatz des Harns jener Thiere nach dem Genusse gewisser Früchte (z. B. von *Mangostana mangifer*), oder auch als Darm- oder Gallenstein betrachtet. Zu Monghyr in Bengalen wird es aus dem Harn von Kühen, die nur mit den Blättern von Mango (*Garcinia Mangostana*) gefüttert werden, durch Eindampfen und Absetzenlassen gewonnen. Nach dem Genuss von Euxanthon tritt ein Theil desselben als Euxanthinsäure im Harn auf (E. Külz). Das Purree dient zur Darstellung des *Jaune indien* oder *Indian-Yellow*. Zur Gewinnung der Euxanthinsäure kocht man das Purree mit Wasser, welches nur wenig von dem euxanthinsauren Magnesium löst, aus und behandelt dann den Rückstand mit heisser, verdünnter Salzsäure. Die aus dem Filtrat auskrystallisirende Euxanthinsäure wird hierauf mit kaltem Wasser gewaschen, mit Ammoniumcarbonatlösung aufgenommen, das auskrystallisirende Ammoniumsalz durch Salzsäure zerlegt und die freie Säure aus Alkohol umkrystallisirt. Die Euxanthinsäure bildet glänzende, strohgelbe Nadeln, welche wenig in kaltem Wasser, etwas mehr in heissem Wasser, leicht in siedendem Alkohol und in Aether löslich sind. Die übrigen Salze

lösen sich wenig oder gar nicht in Wasser. Aus Wasser krystallisirt die Euxanthinsäure mit 3 Mol. H^2O, aus Alkohol nur mit 1 Mol. H^2O. Beim Erhitzen auf 160 bis 180° C. zerfällt sie in Kohlensäure, Wasser und Euxanthon: $C^{13}H^8O^4$ (Purrenon, Porron). Letztere Verbindung entsteht auch beim Erhitzen der euxanthinsauren Salze, beim Lösen von Euxanthinsäure in concentrirter Schwefelsäure, sowie beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine Lösung von Euxanthinsäure in absolutem Alkohol. Mit Schwefelsäure von 3 Proc. auf 140° C. erhitzt, zerfällt die Euxanthinsäure in Euxanthon und Glycuronsäureanhydrid: $C^6H^8O^6$ (vergl. S. 563). Das Euxanthon ist als Dioxydiphenylenketonoxyd: $CO<\begin{matrix}C^6H^3(OH)\\C^6H^3(OH)\end{matrix}>O$ (Dioxyxanthon), aufzufassen. Es bildet blassgelbe, sublimirbare Nadeln oder Blätter, welche unlöslich in Wasser, wenig löslich in Aether, leicht löslich in kochendem Alkohol und in Kalilauge sind. Es schmilzt bei 236 bis 237° C. Beim Schmelzen mit Kalihydrat liefert es Hydrochinon, Resorcin und die in gelben Warzen oder Nadeln krystallisirende Euxanthonsäure: $C^{13}H^{10}O^5$ (Tetraoxybenzophenon: $[C^6H^3(OH)^2]^2CO$). Werden die Dämpfe des Euxanthons im Wasserstoffstrome über erhitzten Zinkstaub geleitet, so geht es in das in weissen, bei 99° C. schmelzenden Schuppen krystallisirende Methylendiphenylenoxyd: $CH^2<\begin{matrix}C^6H^4\\C^6H^4\end{matrix}>O$, über (Graebe).

Synthetisch wird das Euxanthon erhalten durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf ein Gemisch von α-Dioxybenzoësäure: $C^6H^3(OH)^2—CO.OH$ (β-Resorcylsäure), und Hydrochinoncarbonsäure: $C^6H^3(OH)^2—CO.OH$, und Destillation des entstandenen Productes (Kostanecki).

Ein Isoeuxanthon entsteht durch Einwirkung von Salpetersäure auf Diphenylenketonoxyd (Xanthon): $CO<\begin{matrix}C^6H^4\\C^6H^4\end{matrix}>O$ [durch Kochen von Salicylsäure mit Essigsäureanhydrid und Destilliren des entstandenen Productes darstellbar, vergl. auch S. 1076], Reduction der hierbei gebildeten Dinitroverbindung und Erhitzen der hierdurch erzeugten Diamidoverbindung mit verdünnter Salzsäure auf 220 bis 260° C. Das Isoeuxanthon bildet gelbe, bei 330° C. schmelzende Nadeln (Graebe).

Kalte Salpetersäure von 1,31 specif. Gewicht verwandelt die Euxanthinsäure in Nitroeuxanthinsäure: $C^{19}H^{15}(NO^2)O^{10}$, beim Erhitzen damit entsteht Trinitroeuxanthon: $C^{13}H^5(NO^2)^3O^4$ (Porphyrinsäure, Kokkinonsäure), und bei weiterer Einwirkung Trinitroresorcin (siehe S. 1008) und Oxalsäure.

Flemingin: $C^{12}H^{12}O^3$, und Homoflemingin: $C^{12}H^{12}O^3$ (?), finden sich neben rothgefärbten Harzen in dem „Waras“, einem purpurfarbenen, harzigen, dem Kamala ähnlichen Pulver, welches die Wurzelrinde von *Flemingia congesta*, einem indischen Strauche, bedeckt. Das Flemingin bildet orangerothe, kleine Nadeln, die bei 171 bis 172° C. schmelzen. Es löst sich leicht in heissem Alkohol und in Essigsäure. Beim Schmelzen mit Kalihydrat liefert es Salicylsäure, Essigsäure und anscheinend Oxyzimmtsäure vom Schmelzp. 183° C. Das Homoflemingin ist ein gelber, krystallinischer, bei 165 bis 166° C. schmelzender Farbstoff (Perkin).

Gossypetin: $C^{16}H^{12}O^8$, ist nach Perkin die färbende Materie der Baumwollenblüthen, welche Aehnlichkeit mit dem Thujetin (s. S. 1732) zeigt. Gossypetin löst sich in Aetzalkalien mit orangerother Farbe. Das Hexaacetylgossypetin: $C^{16}H^6O^2(O.C^2H^3O)^6$, bildet farblose, bei 212 bis 216° C. schmelzende Nadeln. Beim Schmelzen mit Kalihydrat liefert es Phloroglucin und Protocatechusäure.

Mangostin: $C^{22}H^{20}O^5$, welches sich in den Schalen der Früchte von *Garcinia Mangostana* findet (Schmid), wird erhalten, indem man dieselben zunächst mit heissem Wasser und dann mit heissem Alkohol auszieht. Der alkoholische Auszug wird durch Destillation von Alkohol befreit, der Rückstand zur Trockne verdampft, zerrieben und noch anhaltend mit Wasser ausgewaschen. Das Ungelöste wird hierauf getrocknet, mit absolutem Alkohol extrahirt und die filtrirte Lösung mit etwas Essigsäure und alsdann mit Wasser bis zur Trübung versetzt. Nach der Klärung wird die filtrirte Flüssigkeit schliesslich in flachen Schalen der Krystallisation überlassen. Die ausgeschiedenen Krystalle sind durch Umkrystallisation aus heissem Alkohol, unter Anwendung von etwas Thierkohle, zu reinigen. Das Mangostin bildet gelbe, sublimirbare, bei 173° C. (Liechti) schmelzende Blättchen, welche unlöslich in Wasser und Petroleumäther, schwer löslich in Benzol, leichter löslich in Alkohol, Aether, Chloroform und Eisessig sind. Von Aetzalkalien wird es leicht mit grünlicher Fluorescenz gelöst. Eisenchloridlösung färbt das Mangostin grünlichschwarz. Durch Natriumamalgam wird das Mangostin in Isomangostin, ein braunrothes Pulver, dessen Lösung durch Eisenchlorid nicht gefärbt wird, verwandelt (Liechti).

Hämatoxylin: $C^{16}H^{14}O^6 + 3\,H^2O$, findet sich in dem Blau- oder Campechenholz, dem von Splint und Rinde befreiten Kernholz von *Haematoxylon Campechianum* (Chevreul, Erdmann). Man stellt es am besten aus dem käuflichen, trockenen Blauholzextract (dem wässerigen Extract des Campechenholzes) dar, indem man dasselbe mit viel Sand mengt und wiederholt mit wasserhaltigem Aether auskocht. Die erhaltenen Auszüge werden durch Abdestilliren bis zur Syrupsconsistenz concentrirt und nach Zusatz von etwas Wasser der Krystallisation überlassen. Die ausgeschiedenen Krystalle werden nach dem Abpressen und Waschen mit kaltem Wasser aus kochendem Wasser unter Zusatz von etwas schwefliger Säure oder von Natrium- oder Ammoniumbisulfit umkrystallisirt (Hesse). Das Hämatoxylin krystallisirt gewöhnlich mit 3 Mol. H^2O in farblosen, glänzenden, quadratischen Säulen, seltener mit 1 Mol. H^2O in rhombischen Krystallen. Bei 100 bis 120° C. verlieren die Krystalle, gewöhnlich unter Schmelzung, ihren Wassergehalt. Es löst sich wenig in kaltem Wasser, leicht in heissem Wasser, in Alkohol und Aether. Die wässerige Lösung besitzt stark süssen Geschmack und ein Drehungsvermögen nach rechts. Am Licht nimmt das Hämatoxylin allmählich röthliche Färbung an. Von wässerigem Ammoniak, sowie von ätzenden und kohlensauren Alkalien wird es bei Luftzutritt mit blauvioletter Farbe gelöst. Die ammoniakalische Lösung absorbirt an der Luft Sauerstoff und enthält dann Hämateïn: $C^{16}H^{12}O^6$ (siehe unten). Die gleiche Verbindung entsteht beim Stehenlassen einer mit einigen Tropfen concentrirter Salpetersäure versetzten ätherischen Hämatoxylinlösung (Reim). Bei weiterer Einwirkung von Salpetersäure wird Oxalsäure gebildet. Beim Schmelzen mit Kalihydrat entsteht Pyrogallol; letzteres tritt auch bei der trockenen Destillation des Hämatoxylins auf. Barytwasser und Bleiessig erzeugen in wässeriger, luftfreier Hämatoxylinlösung zunächst einen weissen, bei Luftzutritt bald blau werdenden Niederschlag. Alaunlösung färbt die Hämatoxylinlösung schön roth, Kaliumdichromat allmählich schwarz, Ammoniumvanadat tief blauschwarz. Zinnchlorür erzeugt einen rosenrothen, Kupfersalze geben einen grünlichgrauen, bald blau werdenden, Eisenoxydsalze einen schwarzvioletten Niederschlag. Fehling'sche Kupferlösung und Silbernitratlösung werden schon bei gewöhnlicher Temperatur reducirt. Das Hämatoxylin scheint in naher Beziehung zum Brasilin (s. S. 1740) zu stehen,

von dem es sich nur durch den Mehrgehalt eines Atoms Sauerstoff, bezüglich einer Hydroxylgruppe: OH, unterscheidet.

Die wässerige Lösung des Hämatoxylins ist ein empfindliches Reagens auf freies Ammoniak, sowie überhaupt auf alkalisch reagirende Körper: eintretende Purpurfärbung —. Dasselbe findet daher zeitweilig als Indicator in der Maassanalyse (vergl. S. 1542), sowie zur Herstellung von Reagenspapier Verwendung (bisweilen auch nur in Gestalt eines alkoholischen Campechenholzauszuges).

Durch Einwirkung von Brom auf eine heisse Lösung von Hämatoxylin in Eisessig entstehen rothe, spiessige Krystalle von Dibromhämatoxylin: $C^{16}H^{12}Br^2O^6$. Acetylchlorid erzeugt in der Wärme feine, glänzende, bei 165 bis 166° C. schmelzende Nadeln von Pentaacetylhämatoxylin: $C^{16}H^8(C^2H^3O)^5O^6$. Beim Erhitzen mit Jodmethyl und Natriummethylat geht das Hämatoxylin zunächst in Tetramethylhämatoxylin: $C^{16}H^{10}(CH^3)^4O^6$, kleine, bei 139 bis 140° C. schmelzende Nadeln, und bei weiterer Methylirung in Pentamethylhämatoxylin: $C^{16}H^9(CH^3)^5O^6$, über; tafelförmige, bei 144 bis 147° C. schmelzende, in Alkohol schwer lösliche Krystalle (Herzig). Bei der Oxydation mit Chromsäure liefert das Tetramethylhämatoxylin Metahemipinsäure (siehe S. 1525) und Tetramethylhämatoxylon: $OH.C^{16}H^7O^2(O.CH^3)^4$ — Perkin —.

Das Campechenholzextract, welches zur Schwarzfärbung von Tuch und zur Darstellung von Tinte (mit $K^2Cr^2O^7$) Verwendung findet, lässt sich leicht erkennen an den Farbenveränderungen, welche eine wässerige Lösung durch Aetzalkalien, Alaunlösung, Kaliumdichromat, Eisensalze, Ammoniumvanadat etc. erleidet (s. oben).

Zur Werthbestimmung des Campechen- oder Blauholzextractes ermittelt Reinhard den Wassergehalt (a), den in Aether löslichen Theil (Hämatoxylin, b), den in heissem Alkohol löslichen Theil (Hämateïn, c) und das Ungelöste (d). Es wurde ermittelt in (Proc.):

	a.	b.	c.	d.
Käuflichem Hämateïn	10,1	54,5	28,7	6,7
Französischem Blauholzextract	15,2	54,6	20,0	10,2
Sandford „	20,4	51,4	10,8	17,4

Noch besser dürfte sich der Werth des Campechenholzextractes durch Probefärben von Wolle, die mit Kaliumdichromat und verdünnter Schwefelsäure gebeizt ist, unter Benutzung eines guten Vergleichsextractes, ermitteln lassen.

Eine Verfälschung des Blauholzextractes durch Melasse etc. ermittelt Lauber, indem er eine Lösung desselben mit Hefe vergähren lässt und dann nach vollendeter Gährung den gebildeten Alkohol durch Destillation bestimmt. Auch durch Ausfällen der wässerigen Extractlösung mit Bleiessig, Entbleien des Filtrates durch H^2S und Prüfen der von H^2S befreiten Flüssigkeit mit Fehling'scher Kupferlösung, dürfte sich die Gegenwart der Melasse leicht darthun lassen.

Hämateïn: $C^{16}H^{12}O^6$, ist das Umwandlungsproduct des Hämatoxylins (s. oben), welches aus letzterem bei Gegenwart einer Base durch Einwirkung der Luft gebildet wird. Dasselbe scheidet sich als Ammoniumverbindung in kleinen, violettschwarzen Krystallen ab, wenn eine ammoniakalische Hämatoxylinlösung in flachen Gefässen der Luft ausgesetzt wird. Aus dem Hämateïn-Ammoniak: $C^{16}H^{10}(NH^4)^2O^6$, wird das Hämateïn durch Erhitzen auf 130° C. oder durch Behandeln mit Essigsäure gewonnen. Das Hämateïn bildet eine dunkelgrüne, metallglänzende, in dünnen Schichten roth durchscheinende Masse, die sich wenig in kaltem Wasser, Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol löst. Bei der Umkrystallisation aus Aether scheidet es sich in metall-

glänzenden, rothen Krystallen ab. Von concentrirten Lösungen der Aetzalkalien wird es mit blauer, von verdünnter Natronlauge mit hellrother Farbe gelöst. Beim Kochen mit wässeriger schwefliger Säure wird es in ein farbloses, leicht lösliches Additionsproduct übergeführt, aber nicht in Hämatoxylin zurückverwandelt. Durch Lösen in rauchender Schwefelsäure geht das Hämateïn in Isohämateïnsulfat: $C^{16}H^{12}O^6.SO^3$, über, welches durch Zusatz von Eisessig als orangerother Niederschlag abgeschieden wird (Perkin, Hummel). Wird Hämateïn mit rauchender Salzsäure auf 100° erhitzt, die Masse dann zur Trockne verdunstet, der Rückstand in heissem Wasser und etwas Salzsäure gelöst und die Lösung mit starker Salzsäure gefällt, so entsteht Hämateïnchlorhydrin: $C^{16}H^{11}O^5Cl$, welches kleine, rothe, in Wasser leicht lösliche Krystalle bildet. Durch Ag^2O geht letzteres in Isohämateïn: $C^{16}H^{12}O^6$, eine amorphe, metallglänzende Masse, über (Perkin, Hummel).

β-Hämateïn: $C^{16}H^{12}O^6$, entsteht in kleinen, braunrothen Krystallen beim Stehenlassen einer mit einigen Tropfen starker Salpetersäure versetzten ätherischen Hämatoxylinlösung. Es ist in Wasser leichter löslich als Hämateïn (Reim).

Lapachosäure: $C^{15}H^{14}O^3$ (Lapachol, Grönhartin, Greenhartin, Taigusäure), findet sich im Taigu- oder Lapachoholz, von verschiedenen südamerikanischen Bignoniaceen abstammend (Paternò), im Grünharz, Greenharz von Surinam (Stein) und in Bethabana, einem südafrikanischen Holz (Greene, Hooker). Zur Darstellung werden diese Materialien mit Wasser und etwas Soda wiederholt ausgekocht, die erkalteten, filtrirten Auszüge mit Salzsäure gefällt, der Niederschlag mit Aether ausgewaschen und aus Benzol umkrystallisirt. Die Lapachosäure bildet kleine, gelbe, monokline, bei 138° C. schmelzende Prismen, die unlöslich in Wasser, leicht löslich in heissem Alkohol, Benzol, Chloroform und Eisessig, wenig löslich in Aether sind. Aetzende und kohlensaure Alkalien lösen sie mit rother Farbe. Salpetersäure bildet daraus Phtalsäure, alkalische Chamäleonlösung Oxalsäure. Durch Glühen mit Zinkstaub entsteht Isobutylen und Naphtalin. Mit Kalilauge und Zinkstaub erwärmt, geht die Lapachosäure in unbeständige Hydrolapachosäure über. Beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure und amorphem Phosphor wird neben β-Dinaphtyl: $C^{20}H^{14}$, ein bei 304 bis 306° C. siedender, flüssiger Kohlenwasserstoff: Amylnaphtalin (?), gebildet. Durch Lösen in rauchender Schwefelsäure geht die Lapachosäure in das isomere β-Lapachon: $C^{15}H^{14}O^3$, über; orangerothe, bei 155 bis 156° C. schmelzende Nadeln. Ein weiteres Isomeres, das α-Lapachon, wird gebildet, wenn die Lapachosäure mit Chlorwasserstoff enthaltendem Eisessig $1^1/_4$ Stunden auf 100° C. erhitzt wird; das α-Lapachon bildet hellgelbe, bei 117° C. schmelzende Nadeln (Hooker). Brom erzeugt in Eisessiglösung Monobromlapachosäure: $C^{15}H^{13}BrO^3$, aus Alkohol krystallisirt, orangerothe, glasglänzende, bei 139 bis 140° C. schmelzende Täfelchen bildend. Durch Essigsäureanhydrid wird in der Wärme die in gelben, bei 82 bis 83° schmelzenden Nadeln krystallisirende Acetyllapachosäure gebildet. Die Lapachosäure scheint ein Abkömmling des α-Naphtochinons, ein Oxyamylennaphtochinon: $C^{10}H^4O^2.(OH).(CH{=}CH{-}C^3H^7)$, zu sein; sie verhält sich wie eine einbasische Säure. Ein mit der Lapachosäure isomerer Körper entsteht beim Erhitzen von Oxynaphtochinon mit Essigsäure und Valeriansäurealdehyd.

Lapachonon: $C^{16}H^{16}O^2$, wird aus Lapachoholz durch Dampfdestillation gewonnen. Dasselbe bildet glänzende, bei 61,5° C. schmelzende Blättchen, deren Lösung in Alkohol sich am Licht dunkel färbt, im Dunkeln jedoch wieder entfärbt wird. Mit Pikrinsäure geht es eine krystallisirbare Verbindung ein. Salpetersäure oxydirt es zu Phtalsäure (Crosa, Mannelli).

Luteolin: $C^{15}H^{10}O^6 + 2H^2O$, der gelbe Farbstoff des Wau, *Reseda luteola* (Chevreul, Moldenhauer, Schützenberger u. A.), wird gewonnen, indem man die Pflanze mit Wasser, dem der achte Theil Alkohol von 50 Proc. zugesetzt ist, auskocht, den Auszug heiss filtrirt und erkalten lässt. Das in grauen Flocken ausgeschiedene unreine Luteolin wird alsdann in wenig heissem Alkohol gelöst, die Lösung in Wasser hineinfiltrirt und die trübe Mischung zum Kochen erhitzt. Die weitere Reinigung des beim Erkalten wieder ausgeschiedenen Luteolins geschieht durch Umkrystallisation aus verdünntem Alkohol. Das Luteolin bildet kleine, gelbe, glänzende Nadeln, welche 2 Mol. Krystallwasser enthalten. Es schmilzt unter Zersetzung oberhalb 320° C. Es ist löslich in 14000 Thln. kalten und in 5000 Thln. kochenden Wassers, in 37 Thln. Alkohol und in 625 Thln. Aether. Ammoniak, ätzende und kohlensaure Alkalien lösen es mit tiefgelber Farbe. Beim Schmelzen mit Kalihydrat wird es in Phloroglucin und Protocatechusäure zerlegt. Kochende Salpetersäure oxydirt es zu Oxalsäure. Wenig Eisenchlorid ruft eine grüne Färbung hervor. Durch Einwirkung von CH^3J und KOH und Methylalkohol geht das Luteolin in Tetramethylluteolin: $C^{15}H^6O^2(O.CH^3)^4$, über; nadelförmige, bei 191 bis 192° C. schmelzende Krystalle (Perkin). Essigsäureanhydrid verwandelt das Luteolin in Tetraacetylluteolin: $C^{15}H^6O^2(O.C^2H^3O)^4$; farblose, glänzende, bei 223 bis 226° C. schmelzende Nadeln (Herzig).

Luteolin findet sich neben farblosem Genisteïn: $C^{14}H^{10}O^5$, auch in *Genista tinctoria*. Das Genisteïn bildet farblose Nadeln; sein Acetylderivat: $C^{14}H^7O^2(O.C^2H^3O)^3$, schmilzt bei 197 bis 201°. Beim Kochen mit Kalilauge liefert das Genisteïn Phloroglucin und Para-Oxyphenylessigsäure (s. S. 1079) — Perkin, Newbury —.

Morin: $C^{15}H^{10}O^7 + 2H^2O$ (Morinsäure), findet sich neben Maclurin (s. S. 1316) im Gelbholz, dem Stammholz von *Morus tinctoria* s. *Maclura tinctoria* (Chevreul, Wagner, Hlasiwetz, Pfaundler, Löwe), sowie nach Perkin in dem Holz von *Artocarpus integrifolia* (neben farblosem, nadelförmigem Cyanomaclurin). Behufs Gewinnung desselben wird das bei der Darstellung des Maclurins (s. S. 1316) ausgeschiedene Rohmorin mit Wasser unter Zusatz von etwas Salzsäure gekocht, um den beigemengten Morinkalk zu zersetzen, das ausgeschiedene Morin nach dem Erkalten mit Wasser gewaschen, in kochendem Alkohol gelöst und die Lösung noch heiss mit zwei Drittel ihres Volums an heissem Wasser versetzt. Beim Erkalten scheidet sich das Morin in gelben Nadeln aus, die durch Umkrystallisation aus verdünntem Alkohol farblos erhalten werden. Das Morin bildet glänzende, farblose, schwach bitter schmeckende, schwach sauer reagirende Nadeln, die 2 Mol. H^2O enthalten. An der Luft färbt es sich durch Aufnahme von Ammoniak gelb. Es löst sich in 4000 Thln. kalten und in 1060 Thln. kochenden Wassers. In Alkohol ist es leicht löslich, weniger leicht in Aether. Von wässerigen, ätzenden und kohlensauren Alkalien wird es leicht, und zwar mit tiefgelber Farbe gelöst. Eisenchlorid färbt die alkoholische Morinlösung olivengrün. Durch schmelzendes Kalihydrat wird Phloroglucin, Resorcin und Oxalsäure gebildet. Concentrirte Salpetersäure erzeugt Trinitroresorcin (s. S. 1008). Wird die saure, wässerige Lösung des Morins mit Natriumamalgam behandelt, so tritt zunächst eine blaue, dann grüne und endlich gelbe Färbung ein; die Lösung enthält alsdann Phloroglucin. Die saure, alkoholische Lösung des Morins färbt sich durch Natriumamalgam roth in Folge der Bildung von Isomorin, welches sich beim Abdampfen in rothen Krystallen ausscheidet; beim Erhitzen der Lösung unter Zusatz von etwas Aetzkali geht das Isomorin wieder in Morin über. Bei der Destillation

des mit 4 Thln. Sand gemischten Morins entsteht eine kleine Menge Paramorin in gelben, wolligen Nadeln. Die Lösung desselben wird durch Eisenchlorid nur wenig gefärbt (Benedickt).

Bei der Oxydation mit Salpetersäure in Eisessiglösung entsteht β-Resorcylsäure: $C^6H^3(OH)^2—CO.OH$, in farblosen, bei 197° C. schmelzenden Krystallen. Brom erzeugt in Eisessiglösung Tetrabrommorin: $C^{15}H^6Br^4O^7 + 2^1/_2 H^2O$, feine, wasserfrei bei 258° C. schmelzende Nadeln. Rauchende Schwefelsäure führt im Wasserbade das Morin in Morinsulfosäure: $C^{15}H^9O^7.SO^3H + 2H^2O$, über, die schwer löslich in kaltem Wasser ist.

Myricetin: $C^{15}H^{10}O^8$, Oxyquercetin, findet sich in der Rinde von *Myrica nagi* und in den Blättern von *Rhus coriaria* (Perkin). Zur Darstellung desselben kocht man 1 kg Myricarinde zweimal sechs Stunden mit je 10 Liter Wasser, scheidet aus den vereinigten Filtraten die Gerbstoffe durch Zusatz von 60 g Bleiacetat ab und aus dem Filtrate davon durch weiteren Bleiacetatzusatz dann das Myricetin aus. Der Niederschlag wird hierauf durch verdünnte Schwefelsäure zerlegt, die Mischung mit Aether ausgeschüttelt und das Aetherextract aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Hellgelbe, glänzende Nadeln, die oberhalb 300° C. schmelzen und sich schwer in kochendem Wasser lösen. Die Lösung in verdünnter Kalilauge ist grün gefärbt; an der Luft nimmt dieselbe eine violette Farbe an. Eisenchlorid färbt die alkoholische Lösung braunschwarz. Beim Schmelzen mit Kalihydrat entstehen Gallussäure und Phloroglucin. Hexaacetylmyricetin: $C^{15}H^4O^2(O.C^2H^3O)^6$, bildet farblose, bei 203 bis 204° C. schmelzende Nadeln.

Als Orseille, Persio und Lackmus werden Farbstoffe bezeichnet, welche aus verschiedenen Flechtenarten durch einen eigenthümlichen Gährungsprocess gebildet werden. Als die Grundsubstanz derselben ist das Orcin: $C^6H^3(CH^3)(OH)^2 + H^2O$ (s. S. 1012), zu betrachten, welches zum Theil bereits fertig gebildet in jenen Flechten vorkommt, zum Theil erst als Zersetzungsproduct der Flechtensäuren erzeugt wird. Bei Gegenwart von Luft, Feuchtigkeit und Ammoniak verwandelt sich das Orcin in das Orceïn: $C^{28}H^{24}N^2O^7$, welches den wesentlichsten färbenden Bestandtheil der Orseille ausmacht:

$$4\,C^7H^8O^2 + 2\,NH^3 + 6\,O = C^{28}H^{24}N^2O^7 + 7\,H^2O.$$

Findet die Einwirkung des Ammoniaks und der feuchten Luft auf Orcin bei Gegenwart von Alkalicarbonaten statt, so entsteht, vermuthlich durch Oxydation des zunächst gebildeten Orceïns, der Farbstoff des Lackmus.

Das Orceïn: $C^{28}H^{24}N^2O^7$, lässt sich nach Zulkowski leicht erhalten, wenn man 100 Thle. krystallisirten Orcins in einem Kolben in 200 Thln. Salmiakgeist von 22 Proc. löst, diese Lösung mit 1200 Thln. Wasserstoffsuperoxydlösung von 3 Proc. versetzt und diese Mischung drei bis vier Tage sich selbst überlässt. Die violette, breiartige Masse wird hierauf mit Salzsäure schwach angesäuert, der Niederschlag gesammelt, mit Wasser bis zur vollständigen Entfernung der Salzsäure ausgewaschen und bei niedriger Temperatur getrocknet. Aus dem roth gefärbten Filtrat lässt sich noch etwas Orceïn durch Eindampfen und Zufügen von Kochsalz abscheiden. Dem so erhaltenen Rohorceïn lässt sich durch Aether ein gelber Farbstoff entziehen Nach Entfernung desselben kocht man das Rohorceïn mit Alkohol aus, filtrirt von einem in Alkohol unlöslichen, lackmusähnlichen Farbstoff ab, engt die alkoholische Lösung ein und versetzt sie mit heissem Wasser, bis sich auf der Oberfläche goldglänzende Flecken zeigen. Beim ruhigen Stehen scheidet sich das Orceïn allmählich als ein braunes, krystallinisches Pulver aus. Das Orceïn ist unlöslich in Wasser und in Aether, löslich mit carminrother Farbe

in Weingeist, Aceton und Essigsäure. In wässerigem Ammoniak löst es sich mit blauvioletter Farbe. Das Gleiche ist der Fall bei Anwendung von Lösungen der Aetzalkalien und der Alkalicarbonate. Aus diesen Lösungen scheiden Säuren wieder das Orceïn, die meisten Metallsalze dagegen rothe Farbenlacke ab. Durch nascirenden Wasserstoff, Schwefelwasserstoff und andere reducirende Agentien wird das Orceïn entfärbt. Concentrirte Schwefelsäure löst das Orceïn mit blauvioletter Farbe.

Orseille. Zur Darstellung der Orseille dienen besonders Flechten der Familien *Roccella* und *Lecanora* (*R. tinctoria*, *R. fuciformis*, *R. Montagnei*, *L. parella*, *L. tartarea* etc.). Die Bereitung der Orseille geschieht besonders in Frankreich und in England. Zu diesem Zweck werden die getrockneten Flechten in ein feines Pulver verwandelt, mit gefaultem Harn oder in neuerer Zeit mit Ammoniaklösung übergossen und einige Wochen der Gährung überlassen. Zuweilen wird dem Gemisch auch etwas Kalk und etwas Alaun, auch wohl etwas Arsenigsäureanhydrid zugesetzt, um die Fäulniss zu verhindern. Die Orseille kommt als ein röthlicher oder purpurfarbener Teig — *Orseille en pâte* — von eigenthümlich veilchenartigem Geruch und von alkalischem Geschmack in den Handel. In Frankreich unterscheidet man *Orseille de mer* und *Orseille de terre*, je nachdem zur Gewinnung ausländische Flechten (von den Canarischen Inseln, den Mittelmeerküsten, Madagascar, Lima etc.) oder einheimische Flechten (aus der Auvergne, den Pyrenäen etc.) verwendet werden. Die blauvioletten oder rothvioletten Nüancen der pastenförmigen Orseille werden durch grösseren oder geringeren Zusatz von Kalk oder Ammoniak bei der Bereitung bedingt. Orseilleextract oder Orseillecarmin wird durch Auslaugen der rohen Orseille und Eindampfen der Lösung in Vacuumapparaten gewonnen. Der Orseillepurpur oder der *Pourpre français* ist ein Orseille-Kalklack, welcher durch Fällung der an der Luft kirschroth gewordenen, ammoniakalischen Lösungen der unreinen Flechtensäuren mit Chlorcalcium erhalten wird. Orseilleblau und Orseilleviolett resultiren aus den Farbstoffflechten durch gewisse Modificationen der Darstellungsweise, namentlich in der Menge und in der Art des Ammoniakzusatzes. Der färbende Bestandtheil der Orseillepräparate ist, wie bereits erwähnt, im Wesentlichen das Orceïn. Das von Kane daraus isolirte Azoerythrin, ebenso die Erythroleïnsäure sind vorläufig nur Körper von sehr zweifelhafter Natur.

Der Persio (Cudbear, rother Indigo) ist ziemlich dasselbe Präparat wie die Orseille, nur ist derselbe noch getrocknet und durch Mahlen und Beuteln in ein feines, röthlichviolettes Pulver verwandelt. Es wurde früher, besonders in Schottland, aus Lecanoraarten dargestellt, später aber auch in Frankreich, England und Deutschland (Stuttgart) bereitet.

Seit dem Aufblühen der Theerfarbenindustrie haben die rothen und violetten Flechtenfarbstoffe in der Färberei nur noch eine geringe Bedeutung.

Zum Nachweis von Orseille oder Persio im Wein versetze man 20 bis 50 ccm desselben mit Bleiessig im Ueberschuss und filtrire nach dem Absetzen. Orseille enthaltender Wein liefert einen blauen Niederschlag und ein röthlichgelbes Filtrat, Persio enthaltender einen violetten Niederschlag und ein röthliches Filtrat, wogegen echter Rothwein unter den gleichen Bedingungen eine schiefergraue Fällung und, mit Ausnahme der italienischen, farbstoffreichen Weine (s. unten) ein ungefärbtes Filtrat giebt. Schüttelt man alsdann das Filtrat, in welchem Bleiessig keinen Niederschlag mehr giebt, mit Amylalkohol, so nimmt letzterer bei Anwesenheit von Orseille und Persio eine rothe Färbung an. Diese Rothfärbung unterscheidet sich von der des Fuchsins (vergl. S. 1142), welches unter obigen Bedingungen ebenfalls von Amylalkohol gelöst werden würde, dadurch, dass dieselbe weder

auf Zusatz von Salzsäure, noch auf Zusatz von Ammoniak verschwindet, während dies bei der Fuchsinfärbung der Fall ist. Bei vielen sehr dunkel gefärbten (besonders italienischen), sowie bei jungen Rothweinen ist oft das Filtrat vom Bleiniederschlag röthlich gefärbt, diese röthliche Färbung wird jedoch gewöhnlich von Amylalkohol nicht aufgenommen.

Lackmus wird besonders in Holland aus denselben Flechten dargestellt, welche zur Fabrikation der Orseille dienen, namentlich aus Roccella-, Lecanora- und Variolariaarten, die auf den Canarischen Inseln, den Azoren und in Schweden und Norwegen gesammelt werden. Die Behandlung der Flechten weicht behufs Darstellung von Lackmus dadurch von derjenigen, durch welche Orseille producirt wird, ab, dass man dieselben nicht nur unter Luftzutritt mit ammoniakalischen Flüssigkeiten gähren lässt, sondern gleichzeitig Alkalicarbonat zufügt. Zu diesem Zweck werden die gemahlenen Flechten mit ihrem halben Gewicht Pottasche und einem Ueberschuss von Harn oder Ammoniumcarbonatlösung versetzt und die Masse alsdann einige Wochen lang sich selbst überlassen. Es tritt allmählich eine Gährung ein, durch welche die Masse braun, violett und schliesslich blau gefärbt wird. Der entstandene blaue Brei wird alsdann mit Kreide und Gyps gemengt und die durch ein Sieb gegossene Masse zu kleinen Tafeln oder Würfeln geformt, welche im Schatten getrocknet werden.

Aus reinem Orcin erhält man den Lackmusfarbstoff, indem man dasselbe mit Ammoniak und krystallisirter Soda einige Tage lang auf 60 bis 80° C. bei Luftzutritt erwärmt; es entsteht allmählich eine blauviolette Flüssigkeit, aus welcher Salzsäure den Lackmusfarbstoff abscheidet. Derselbe bildet eine rothbraune, amorphe Masse, welche nur wenig in Wasser mit weinrother Farbe, kaum in Alkohol und Aether löslich ist. Mit Alkalien bildet er leicht lösliche, blau gefärbte Salze, deren Färbung auf Zusatz von Säuren in Zwiebelroth übergeht. Das färbende Princip des Lackmus scheint hiernach eine roth gefärbte, schwache Säure zu sein, deren Alkalisalze intensiv blau gefärbt sind; der käufliche, in veilchenblauen Würfeln (deren Hauptmasse aus Kreide und Gyps besteht) im Handel befindliche Lackmus enthält das Kaliumsalz derselben. Die von Kane aus dem Lackmus isolirten Verbindungen, das Azolitmin, das Erythrolitmin, das Erythroleïn und das Spaniolitmin, von denen die beiden ersten als Kalium- und Calciumsalze die Hauptmasse des färbenden Princips ausmachen sollen, sind vorläufig nicht als chemische Individuen anzusehen.

Das Lackmuspigment ist nicht nur sehr empfindlich gegen Säuren und Alkalien, worauf seine Anwendung als Indicator in der Maassanalyse und zur Herstellung von Reagenspapier beruht, sondern erleidet auch auf andere Weise leicht Veränderungen. Sowohl reducirende Agentien (selbst auch Schwefelwasserstoff), als auch oxydirende Körper wirken entfärbend auf den Lackmusfarbstoff ein. Auch bei der Aufbewahrung des wässerigen Auszuges in verschlossenen Gefässen findet allmählich eine Entfärbung statt; bei Luftzutritt wird jedoch die ursprüngliche Färbung regenerirt.

Zur Bereitung einer empfindlichen Lackmustinctur befreit man zunächst den käuflichen Lackmus durch Extrahiren mit warmem Alkohol von einem rothen, gelbgrün fluorescirenden Farbstoff, zieht alsdann den Rückstand mit der zehnfachen Menge kalten Wassers aus und filtrirt die Lösung, nachdem sie sich durch Absetzen vollständig geklärt hat. Die auf diese Weise erhaltene tiefblaue Flüssigkeit ist alsdann tropfenweise mit so viel verdünnter Schwefelsäure zu versetzen, bis eine Probe des Liquidums bei starker Verdünnung mit reinem, destillirtem Wasser (etwa 1 : 100) violett gefärbt erscheint. Die Lackmuslösung werde hierauf vor Staub und Licht

geschützt, nöthigenfalls unter Zusatz von 10 Proc. Alkohol, in offenen Gefässen aufbewahrt.

Die dem eigentlichen Lackmuspigment beigemengten indifferenten Farbstoffe lassen sich nach Kretzschmar auch dadurch entfernen, dass man den kalt bereiteten wässerigen Auszug des käuflichen Lackmus mit etwas Sand und so viel Salzsäure eindampft, dass die Flüssigkeit nach dem Entweichen der Kohlensäure noch stark roth gefärbt ist. Die zurückbleibende trockene, braunrothe Masse wird alsdann zerrieben, zunächst mit heissem, dann mit kaltem Wasser ausgewaschen und endlich mit heissem Wasser, dem einige Tropfen Ammoniak zugesetzt sind, ausgezogen. Die blaue Flüssigkeit werde schliesslich, wie oben erörtert ist, mit verdünnter Schwefelsäure neutralisirt.

Ein sehr empfindliches Lackmuspigment — Azolitmin — lässt sich auch in folgender Weise herstellen: 100 g grob gepulverter Lackmus wird drei- bis viermal mit heissem Wasser extrahirt, die filtrirten Auszüge werden auf 200 ccm eingedampft, alsdann mit 20 g Salzsäure von 25 Proc. versetzt und so lange der Dialyse durch Pergamentpapier unterworfen, bis alle Salzsäure entfernt ist. Die in dem Dialysator verbleibende Flüssigkeit ist alsdann von ausserordentlicher Empfindlichkeit. Zur Isolirung des Farbstoffes dampft man dieselbe auf ein mässiges Volum ein, fällt den Farbstoff mit Alkohol aus, sammelt ihn nach dem Absetzen und trocknet ihn bei mässiger Wärme. Dieses Präparat löst sich leicht in Wasser, besonders nach Zusatz einer Spur Alkali.

Zur Herstellung von Lackmuspapier zieht man Streifen von feinem Schreibpapier durch die nach obigen Angaben bereitete, in einem flachen Gefäss befindliche Lackmustinctur hindurch und trocknet die gefärbten Papiere auf Fäden an einem schattigen, vor Säure- und Ammoniakdämpfen geschützten Ort. Bei Anwendung von neutraler Lackmuslösung (s. oben) resultirt hierbei ein neutrales, violett gefärbtes Lackmuspapier, welches sowohl auf Säuren als auch Alkalien empfindlich reagirt. Zur Erzielung von blau, bezüglich roth gefärbtem Lackmuspapier ist es nur erforderlich, der obigen neutralen Lackmustinctur noch eine Spur verdünnter Kalilauge, bezüglich verdünnter Schwefelsäure zuzusetzen. Das Lackmuspapier ist, geschützt vor Licht, in gut verschlossenen Gefässen aufzubewahren.

Blaues Lackmuspapier werde durch einen Tropfen einer Mischung aus 1 ccm $^1/_{10}$-Normal-Salzsäure und 100 ccm Wasser sofort geröthet, rothes Lackmuspapier durch einen Tropfen einer Mischung aus 1 ccm $^1/_{10}$-Normal-Kalilauge und 100 ccm Wasser sofort gebläut.

Pipitzahoinsäure: $C^{15}H^{20}O^3$ (Perezon), findet sich in der als Purgirmittel verwendeten Wurzel von *Trixis pipitzahuac* oder *Drumerilia Humboldtia* (Mexico). Zur Darstellung derselben extrahirt man die gepulverte Wurzel mit Alkohol, giesst den genügend concentrirten Auszug in Wasser von 50° C. und krystallisirt die hierdurch abgeschiedenen goldglänzenden Blättchen aus verdünntem Alkohol oder Benzol um. Sie bildet goldglänzende, sublimirbare, bei 104° C. schmelzende Blättchen, die mit den Wasserdämpfen flüchtig sind. In Wasser ist sie fast unlöslich, leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol etc. In Kalilauge löst sie sich mit tiefvioletter Farbe. Durch Kochen mit Essigsäureanhydrid entsteht Monoacetylpipitzahoinsäure: $C^{15}H^{19}(C^2H^3O)O^3$, in farblosen, bei 115° C. schmelzenden, rhombischen Prismen. Durch Reductionsmittel wird die Pipitzahoinsäure in farblose, unbeständige Hydropipitzahoinsäure übergeführt. Hydroxylamin bildet in alkalischer Lösung Amidopipitzahoinsäure: $C^{15}H^{19}(NH^2)O^3$, braune, bei 153 bis 154° C. schmelzende Nadeln. Durch Kochen mit Alkohol, dem etwas Schwefelsäure zugesetzt ist, geht letztere

Säure in Oxypipitzahoinsäure: $C^{15}H^{20}O^4$, über; glänzende, rothgelbe, bei 138° C. schmelzende Blättchen. Wird die Lösung der Oxypipitzahoinsäure in concentrirter Schwefelsäure auf 60 bis 80° C. erwärmt, so wird durch Wasserzusatz Perezinon: $C^{15}H^{18}O^3$, in gelben, bei 143 bis 144° C. schmelzenden Nadeln abgeschieden (Mylius, Anschütz).

Die Pipitzahoinsäure scheint ein Alkylderivat eines Oxybenzochinons zu sein.

Polychroit: $C^{44}H^{70}O^{28}$ nach Kayser, $C^{20}H^{26}O^{11}$ nach Quadrat (Crocin), der Farbstoff des Safrans, der getrockneten Narben von *Crocus sativus*, wird erhalten, indem man den bei 100° C. getrockneten Safran zunächst mit Aether von fettem Oel etc. befreit, dann mit Wasser kalt erschöpft, letzteren Auszug mit reiner, frisch ausgeglühter Thierkohle schüttelt, die farbstoffhaltige Kohle auswäscht, trocknet und mit Alkohol von 90 Proc. auskocht. Nach Entfernung des Alkohols verbleibt eine spröde, gelblichbraune Masse, die zerrieben ein rein gelbes Pulver liefert. In Wasser und Alkohol ist der so erhaltene Farbstoff leicht löslich, wenig löslich aber in absolutem Alkohol, unlöslich in Aether. Concentrirte Schwefelsäure färbt den Safranfarbstoff zunächst indigblau [1]), dann violett und zuletzt braun; concentrirte Salpetersäure ruft zunächst eine blaue, dann eine gelbe Färbung hervor. Bleiessig, Kalkwasser und Barytwasser verursachen bei gewöhnlicher Temperatur keine Fällung in der wässerigen Lösung des Polychroits. Beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure zerfällt der Polychroit in Glycose (Crocose) und amorphes, rothes Crocetin: $C^{34}H^{46}O^9$, welches in Wasser unlöslich ist, sich aber leicht in alkalihaltigem Wasser, sowie in Alkohol und Aether löst. Gegen Schwefelsäure und Salpetersäure verhält sich das Crocetin wie der Polychroit. Nach Schüler besteht das Crocetin aus den Palmitinsäure- und Stearinsäureäthern des Phytosterins (s. S. 684).

Pikrocrocin: $C^{38}H^{66}O^{17}$ nach Kayser, Safranbitter, scheidet sich allmählich krystallinisch aus dem Aetherauszuge des getrockneten Safrans ab. Dasselbe wird durch Filtriren von der ätherischen, Fett und ätherisches Oel enthaltenden Lösung getrennt, mit Aether gewaschen und aus siedendem Aether umkrystallisirt. Farblose, prismatische, bei 75° C. schmelzende Krystalle von bitterem Geschmack, die leicht in Wasser und Weingeist, wenig in Aether löslich sind. Durch Kochen mit verdünnten Säuren zerfällt das Pikrocrocin in Glycose (Crocose), und ein nach Safran riechendes Terpen: $C^{10}H^{16}$. Ob letzteres mit dem Terpen des ätherischen Safranöls (siehe S. 1233) identisch ist, ist nicht bekannt.

Mit dem Polychroit oder Crocin soll nach Rochleder und Meyer der Farbstoff der chinesischen Gelbschoten, der Früchte von *Gardenia grandiflora*, identisch sein, was jedoch von Weiss bestritten wird. Der Gardeniafarbstoff: $C^{58}H^{86}O^{31}$, verhält sich gegen concentrirte Schwefelsäure und gegen Lösungsmittel wie der Polychroit. Durch erwärmte verdünnte Schwefelsäure soll er in Glycose und in Crocetin: $C^{34}H^{46}O^{11}$, gespalten werden.

Ob der Farbstoff der *Fabiana indica* (Filhol) mit dem Polychroit identisch ist, ist zweifelhaft.

Purpur der Alten (Punicin), wird aus einem schwach gelblich gefärbten Secret der sogenannten Purpurschnecken, *Purpurea lapillus*, *P. haemostoma*, *P. patula*, *Murex brandaris*, *M. erinaceus*, *M. trunculus* etc., durch Einwirkung des Lichtes gebildet. Die färbende Secretion jener Schalthiere ist

[1]) Dieses Verhalten dient auch zur Charakterisirung des echten Safranpulvers. Ueber sonstige Prüfung des Safrans siehe E. Vinassa, Archiv der Pharmacie 1892, S. 353 u. f.

als eine gelbliche, eiterartige Substanz in einem kleinen, weisslichen Gehäuse (unter der Schale) nahe dem Kopfe enthalten. Wird ein Stück weissen Leinenzeuges mit diesem Secret getränkt und dann dem Sonnenlichte ausgesetzt, so geht das ursprüngliche Gelb durch Grün und Blau in Purpur- oder Scharlachroth über. Gleichzeitig tritt ein knoblauchartiger Geruch auf. Das Tageslicht ist unerlässlich für die Bildung dieses Farbstoffes, wogegen Sauerstoff dazu nicht erforderlich ist. Zieht man das farbstofffliefernde Secret aus dem gepulverten Gehäuse durch Aetheralkohol aus, so scheidet sich aus dieser Lösung im Licht allmählich ein körnig-krystallinisches, purpurfarbiges, sublimirbares Pulver aus, welches unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether, wenig löslich in siedendem Benzol und Eisessig, leicht löslich in kochendem Anilin ist. In heissem Phenol löst sich der Farbstoff mit himmelblauer, in concentrirter Schwefelsäure mit rother, allmählich in Grün übergehender Farbe Die sublimirten Farbstoffkrystalle erscheinen im reflectirten Lichte bronzefarben, im durchfallenden Lichte tiefblau oder, wenn sie sehr dünn sind, purpurroth (Lacaze-Duthiers).

Santalin: $C^{15}H^{14}O^5$ nach Weyermann und Haeffely, $C^{17}H^{16}O^6$ nach Franchimont (Santalsäure), ist in dem rothen Santelholz (von *Pterocarpus santalinus*) und in dem Caliaturholz enthalten. Zur Darstellung desselben zieht man geraspeltes Santelholz mit kaltem Alkohol aus, kocht den Verdunstungsrückstand des alkoholischen Auszuges wiederholt mit Wasser aus, löst ihn alsdann in Alkohol von 60 bis 80 Proc. auf, fällt die Lösung mit alkoholischer Bleiacetatlösung, wäscht den dunkelvioletten Niederschlag mit heissem Alkohol aus und zerlegt ihn dann, suspendirt in Alkohol, durch Schwefelwasserstoff oder Schwefelsäure. Beim freiwilligen Verdunsten der blutroth gefärbten alkoholischen Lösung verbleibt das Santalin als rothe Masse, welche durch Lösen in salzsäurehaltigem Alkohol, Ausfällen der Lösung mit Wasser und Umkrystallisiren des Niederschlages aus Alkohol gereinigt wird. Das Santalin bildet rothe, mikroskopische, bei 104° C. schmelzende Prismen (nach Franchimont eine amorphe, rothe Masse), welche unlöslich in Wasser sind. Aether löst das Santalin mit gelber, Alkohol mit grosser Leichtigkeit mit blutrother, Ammoniak- und Aetzalkalien mit violetter Farbe. Es trägt den Charakter einer schwachen Säure, deren Salze meist unlösliche, rothe Lacke bilden. Schmelzendes Kalihydrat erzeugt Resorcin und Essigsäure, concentrirte Salpetersäure Oxalsäure und eine Nitrosäure (Styphninsäure?). Durch sehr concentrirte Salzsäure wird es beim Erhitzen auf 150 bis 180° C. unter Abspaltung von Chlormethyl zersetzt. Kaliumpermanganat zerlegt das Santalin in Oxalsäure, Essigsäure und enie vanillinartig riechende Substanz.

Santal: $C^8H^6O^3$, wird aus dem Santelholz dargestellt durch Auskochen mit ätzkalihaltigem Wasser, Fällen des Auszuges mit Salzsäure und Extrahiren des ausgewaschenen und getrockneten Niederschlages mit Aether. Der Aether zieht zunächst Santal aus, später einen Körper der Formel $C^{14}H^{12}O^4$, welcher ein zinnoberrothes, grünglänzendes Pulver bildet, unlöslich in Wasser, schwer löslich in kochendem Alkohol, sehr schwer löslich in Aether, leicht mit purpurrother Farbe löslich in Aetzalkalien. Um das Santal zu gewinnen, verdunstet man den zuerst erhaltenen ätherischen Auszug, setzt zu dem Rückstand Alkohol und lässt die Flüssigkeit an der Luft verdunsten. Die ausgeschiedenen Krystalle sind schliesslich wiederholt aus heissem Alkohol umzukrystallisiren. Das Santal bildet farblose Blättchen, die unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und Aether, leicht löslich in Kali- und Natronlauge sind. Die alkalischen Lösungen nehmen an der Luft rasch eine rothe Farbe an. Eisenchlorid färbt die alkoholische Lösung dunkelroth.

Schmelzendes Kalihydrat erzeugt Protocatechusäure. Brom bildet Dibromsantal: $C^8H^4Br^2O^3$; kleine, in Alkohol schwer lösliche Krystallkörner (Weidel).

Pterocarpin: $C^{20}H^{16}O^6$, und Homopterocarpin: $C^{24}H^{24}O^6$. Zur Gewinnung dieser Verbindungen mischt man 600 Thle. Santelholz mit 150 Thln. gelöschten Kalks, trocknet die angefeuchtete Masse ein und zieht sie dann mit Aether aus. Den Verdunstungsrückstand der ätherischen Lösung kocht man hierauf mit Alkohol von 85 Proc. aus und krystallisirt das sich aus dieser Lösung ausscheidende Pulver aus Aether um. Das hierbei resultirende Gemisch von Pterocarpin und Homopterocarpin ist durch Schwefelkohlenstoff zu trennen, in dem in der Kälte nur das Homopterocarpin löslich ist.

Das Pterocarpin (zu 0,1 Proc. im Santelholz) bildet, aus Chloroform krystallisirt, monokline, bei 152° C. schmelzende Prismen, welche unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, Schwefelkohlenstoff und in Aether sind. Concentrirte Salpetersäure löst es mit smaragdgrüner Farbe. Brom erzeugt krystallinisches Monobrompterocarpin: $C^{20}H^{15}BrO^6$.

Das Homopterocarpin (zu 0,5 Proc. im Santelholz) krystallisirt in langen, bei 86° C. schmelzenden Nadeln, die unlöslich in Wasser, wenig löslich in kaltem Alkohol, leicht löslich in Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Aether und Benzol sind. Beim Erhitzen mit Salzsäure auf 120° C. liefert es Chlormethyl und Resorcinäther: $(C^6H^4.OH)^2O$. Schmelzendes Kalihydrat erzeugt Phloroglucin; rauchende Salpetersäure, neben harzartigen Producten, Trinitroorcin; Brom, je nach den Bedingungen, Mono- und Hexabromhomopterocarpin (Cazeneuve, Hugounenq).

Ob das Santal, das Pterocarpin und das Homopterocarpin bereits fertig gebildet im Santelholz vorkommen, ist nicht bekannt. Das Santalid, das Santalidid, das Santaloid, das Santaloidid und das Santaloxyd, welche nach L. Meyer besonders in dem wässerigen Santelholzauszuge enthalten sein sollen, sind als Verbindungen von höchst zweifelhafter Natur zu betrachten.

Aus dem Holz von *Santalum Praesii* isolirte A. Berkenheim einen in rothen, bei 102° C. schmelzenden Prismen krystallisirenden Körper $C^{15}H^{24}O^2$, dessen Monoacetylderivat bei 69° C. schmilzt.

Vitexin: $C^{15}H^{14}O^7$, und Homovitexin: $C^{16}H^{16}O^7$, finden sich in dem neuseeländischen Farbholze „Puriri", von *Vitex littoralis* stammend (Perkin). Das Vitexin bildet ein hellgelbes, krystallinisches Pulver, welches in den organischen Lösungsmitteln schwer löslich ist. Beim Schmelzen mit Kalihydrat liefert es Phloroglucin, Paraoxybenzoësäure und Essigsäure, beim Kochen mit Kalilauge Phloroglucin und Para-Oxyacetophenon: $HO.C^6H^4-CO-CH^3$, bei 107° C. schmelzend. Acetylvitexin: $C^{15}H^9(C^2H^3O)^5O^7$, bildet farblose, bei 251 bis 256° C. schmelzende Nadeln. Homovitexin ist dem Vitexin sehr ähnlich, jedoch ist es leicht löslich in Alkohol. Es schmilzt bei 245 bis 246° C.

Der Weinfarbstoff (Oenolin, Oenolinsäure, Oenocyanin), welcher sich in der Beerenhaut der blauen Weinbeere ablagert, ist sowohl in den verschiedenen Weinsorten, als auch in den verschiedenen Reifezuständen der Beeren stets derselbe. Er scheint in Beziehung [1]) zu stehen zu dem Farb-

[1]) Der Heidelbeerfarbstoff ist nach Vogel nicht identisch mit dem Weinfarbstoff, entgegen der Angabe von Andree und von R. Heise.

Zur Gewinnung des Heidelbeerfarbstoffes extrahirt man die Heidelbeeren mit Alkohol von 50 Proc., fällt diese Lösung mit Bleiessig aus, sammelt den Niederschlag, trocknet ihn und wäscht ihn, nach dem Zerreiben, mit kaltem und mit heissem

stoff der Heidelbeeren und vielleicht noch einiger anderer Beerenfrüchte (Maulbeeren, Brombeeren). Der blaue Weinfarbstoff lagert sich erst mit fortschreitender Reife mehr und mehr in den Beerenhäuten ab, so dass die reifen Beeren südlicher Lagen fast schwarz erscheinen. In unreifen, stark säurehaltigen Beeren erscheint er mehr oder minder roth gefärbt. Werden die zerquetschten Weinbeeren mit den blauen Schalen der Gährung unterworfen, so geht der rothe Weinfarbstoff, unter Mitwirkung der Säuren des Weinsaftes, namentlich der darin enthaltenen Gerbsäure, in dem Maasse mit violettrother Farbe in Lösung, als die Alkoholbildung fortschreitet. Der Gährungsprocess an sich modificirt den Weinfarbstoff in seinen Eigenschaften nicht, die Weinbeeren liefern daher vor und nach der Gährung noch den gleichen Farbstoff. Junge Rothweine zeigen eine lebhaft violettrothe Färbung und liefern beim kräftigen Schütteln, je nach der Tinte ihrer Färbung, einen mehr oder minder lebhaft gefärbten Schaum. Bei längerem Lagern verliert der Rothwein den violetten Farbenton und nimmt mehr eine feurig weinrothe Färbung an, welche mit vorschreitendem Alter einen Stich ins Bräunliche erhält. Der Weinfarbstoff an sich erleidet hierbei nur eine geringe Veränderung, es wird diese allmähliche Aenderung der Färbung vielmehr einestheils bedingt durch eine Aenderung des Mengenverhältnisses, welches zwischen dem Weinstein, der Gerbsäure und anderen in dem Wein vorhandenen, die Löslichkeit des Weinfarbstoffes in verdünntem Alkohol verursachenden Pflanzensäuren und dem Weinfarbstoff selbst obwaltet, anderentheils durch eine Veränderung, welche die Extractivstoffe und die anderen Bestandtheile des Weines im Laufe der Zeit bezüglich der Farbe und der sonstigen Beschaffenheit erleiden.

I. Zur Darstellung des Weinfarbstoffes zieht man die mit Wasser gut ausgewaschenen, blauen Weinbeerschalen mit essigsäurehaltigem Wasser aus, fällt die Lösung mit basischem Bleiacetat, suspendirt den sorgfältig ausgewaschenen Niederschlag in Wasser und zersetzt ihn durch Schwefelwasserstoff. Das entstandene Schwefelblei, welchem die überwiegende Menge des Weinfarbstoffes beigemengt ist (ein Theil desselben geht durch die frei gemachten organischen Säuren in Lösung), wird alsdann gesammelt, ausgewaschen und mit essigsäurehaltigem Alkohol extrahirt. Die erzielte blutroth gefärbte Lösung wird hierauf im Wasserbade verdunstet, und der verbleibende, indigblau gefärbte Rückstand noch durch Auskochen mit Aether von beigemengtem Fett befreit. In gleicher Weise lässt sich der Weinfarbstoff auch aus Bordeaux- und anderen Rothweinen darstellen (Mulder).

II. Der Rothweinfarbstoff kann aus obigem Bleiniederschlag auch derartig isolirt werden, dass man denselben nach dem Auswaschen trocknet, pulverisirt und im Verdrängungsapparat (s. S. 1089) zunächst mit Aether, der mit Salzsäuregas gesättigt ist, und alsdann mit reinem Aether extrahirt. Der auf diese Weise von Weinsäure, Gerbsäure, Fett etc. befreite Bleiniederschlag wird hierauf getrocknet, mit heissem Alkohol ausgezogen, so lange

---

Wasser aus. Nach abermaligem Trocknen wird dieser Bleiniederschlag zunächst mit Aether, der mit Chlorwasserstoff gesättigt ist, extrahirt, alsdann mit reinem Aether wiederholt ausgezogen und endlich das Ungelöste mit Methylalkohol digerirt. Aus letzterer Lösung scheidet dann Aether ein carmoisinrothes Pulver aus, welches aus zwei Farbstoffen besteht, die nach R. Heise mit denen des Rothweins völlig übereinstimmen. Von diesen Farbstoffen ist einer in saurem Wasser unlöslich (A): $C^{14}H^{17}O^{7}$(?), der andere (B), bei weitem vorwiegende: $C^{20}H^{24}O^{12}$, darin mit schön rother Farbe löslich. Farbstoff (B) soll beim Kochen mit Säuren, unter Abspaltung von Traubenzucker, in Farbstoff (A) übergehen.

dieser noch Farbstoff aufnimmt, die Lösungen auf ein kleines Volum eingedampft und der Farbstoff aus dem Rückstande durch Zusatz von viel Wasser gefällt (Glénard).

Das Oenolin bildet eine fast schwarze, in dünner Schicht indigblaue, amorphe Masse, deren Zusammensetzung nach Glénard der Formel $C^{10}H^{10}O^5$ oder $C^{21}H^{20}O^{10}$ (?) entspricht. In reinem Wasser ist dasselbe unlöslich, dagegen wird es von gerbsäure- und weinsäurehaltigem Wasser gelöst. Das nach I. (Mulder) bereitete, mehr blau gefärbte Oenolin ist in reinem Alkohol und in Aether unlöslich; Alkohol, der eine Spur Essigsäure enthält, löst es dagegen mit blauer, bei mehr Essigsäure mit blutrother Farbe. Das nach II. dargestellte, mehr roth gefärbte Oenolin ist auch in reinem Alkohol, und zwar mit carmoisinrother Farbe löslich. Da die Verschiedenheit in den Eigenschaften dieser Oenoline nur in dem Umstand eine Erklärung findet, dass das eine oder das andere derselben bereits bei der Abscheidung eine Veränderung erlitten hat, so mögen im Nachstehenden nur die Reactionen Erwähnung finden, welche der Farbstoff in notorisch echtem Rothwein liefert.

Die quantitative Bestimmung des Farbstoffes im Rothwein pflegt gewöhnlich gemeinschaftlich mit der des Gerbstoffes ausgeführt zu werden, und zwar bedient man sich hierzu meist der von Löwenthal angegebenen, von Neubauer verbesserten Methode. Dieselbe beruht darauf, dass ein Gemenge von Gerbstoff und Indigo, bezüglich von Gerbstoff, Indigo und Oenolin derartig von Chamäleonlösung unter Entfärbung oxydirt wird, dass, wenn aller Indigo zerstört, also die blaue Farbe vollständig verschwunden ist, auch aller Gerbstoff und alles Oenolin oxydirt ist, mithin der Endpunkt der Einwirkung leicht erkannt werden kann. An Lösungen sind hierzu erforderlich:

1. eine Lösung von 10 g Kaliumpermanganat in 6 Liter Wasser;

2. eine Lösung von 2 g reinsten, bei 100° C. getrockneten Tannins in 1000 ccm Wasser;

3. eine Lösung von 30 g teigförmigen, reinen Indigcarmins (frei von Indigroth) in Wasser, verdünnt zu 1000 ccm Flüssigkeit. Zur Prüfung der Indigolösung versetze man 20 ccm derselben mit 10 ccm verdünnter Schwefelsäure (1 : 5) und 750 ccm Wasser, und füge von obiger Chamäleonlösung zu. Bei gutem Indigcarmin geht die blaue Färbung durch Dunkelgrün, Hellgrün, Gelbgrün in reines Goldgelb über.

Um zu ermitteln, wie viel Chamäleonlösung zur Oxydation des Indigo allein oder gemengt mit Tannin erforderlich ist, werden 20 ccm obiger Indigolösung mit 10 ccm verdünnter Schwefelsäure (1 : 5) und 750 ccm Wasser versetzt, das betreffende Gefäss (Becherglas) wird auf einen weissen Untergrund gestellt und unter stetem, starkem Umrühren so viel von obiger Chamäleonlösung aus einer Gay-Lussac'schen Bürette zugefügt, bis die Mischung eine rein goldgelbe Farbe angenommen hat; es seien verbraucht a ccm. Hierauf werden 20 ccm Indigolösung und 10 ccm Tanninlösung (enthaltend 0,02 g Tannin) mit 10 ccm verdünnter Schwefelsäure und 750 ccm Wasser gemischt und in gleicher Weise mit Chamäleonlösung titrirt; es seien verbraucht b ccm. Es werden somit $b - a$ ccm Chamäleonlösung 0,02 g Tannin entsprechen. Es ist zweckmässig, wenn a mindestens halb so gross als b ist.

Bei der Bestimmung des Oenolins + Gerbstoff im Rothwein wird der Wirkungswerth beider Stoffe mit dem der Tanninlösung einfach identificirt; das Resultat kann daher naturgemäss nur eine annähernde Genauigkeit haben. Die Bestimmung selbst gelangt derartig zur Ausführung, dass man zunächst eine abgemessene Menge Wein durch Eindampfen von Alkohol befreit und den Rückstand nach dem Erkalten wieder bis zum ursprünglichen Volum

	a. Bleiessig		b. Filtrat vom Bl essigniederschl	
	Reiner Farbstoff	25 % Farbst. 75 „ Wein	Reiner Farbstoff	25 % F 75 „ W
Rothwein	graublau, hell schieferfarben		farblos	
Malvenblüthen	grünblau	schmutzig blaugrün	farblos	farb
Fliederbeeren	schön blau	schmutzig blaugrün	bläulich	Stich Bläul
Heidelbeeren	blaugrün	schmutzig blau	farblos	farb
Cochenille	schön blauviolett	schön blauviolett	gelblich	farb
Orseille (Persio) (s. auch S. 1758)	schön rothviolett	schmutzig violett	rosa	Stich Röthl
Klatschmohnblüthen	schieferblau	graublau	Stich ins Röthliche	farb
Fuchsin (andere Theerfarbstoffe verhalten sich ähnlich, s. auch S. 1142 u. 1771)	rosa	schmutzig rothviolett	fuchsinroth	fuchsi
Kirschsaft	schmutzig blau	schmutzig blau	bläulich	Stich Bläul
Campechenholz	schmutzig blau (dunkel)	schmutzig dunkelblau	farblos	farb
Fernambukholz	rothviolett	schieferblau	blass rosa	Stich Röthl
Kermesbeeren (s. auch S. 1770)	hellgrau, Stich ins Gelbliche	grau, Stich ins Bläuliche	gelblich	farb

c. Kreide		d. Gebrannte Magnesia		e. Amylalkohol	
iner bstoff	25 % Farbst. 75 „ Wein	Reiner Farbstoff	25 % Farbst. 75 „ Wein	Reiner Farbstoff	25 % Farbst. 75 „ Wein
röthlich (schmutzig), Stich ins Violette		schieferfarben, Stich ins Grünliche, rasch braun mit Stich ins Violette		rosa	
n blau	violettblau	schön grün blau	grünblau, allm. schmutzig violett	schön rothviolett	schön roth
olett	schmutzig violett	schön blaugrün (sehr beständig)	schmutzig blaugrün, Stich ins Violette	schön roth	schön roth
ulich-olett	violett	schön blaugrün	blaugrün, allm. schmutzig violett	heidelbeersaftfarben	schön roth
arzgrün	schmutzig dunkelviolett	carminroth	schön pupurviolett	intensiv rothbraun	rothbraun
siv roth	schön rothviolett	schön rothviolett	schmutzig violett	intensiv kirschroth	schön roth
r blass hlich	schmutzig rothviolett (blass)	schmutzig blau, Stich ins Violette	schmutzig violett	blassroth	rosa
sinroth	fuchsinroth, Stich ins Violette	blass fuchsinroth, rasch verblassend	schmutzig grauviolett	fuchsinroth	fuchsinroth
mutzig iolett	violett	schmutzig blaugrau	graublau, allm. schmutzig violett	fast farblos	rosa
mutzig lau	schmutzig blauviolett	dunkelviolett	schmutzig blauviolett	gelbbraun	rothbraun
r blass hlich mutzig)	blassviolett	schön rosaroth	schmutzig violett, allmählich rothviolett	gelb	gelbbraun
mutzig roth	schmutzig violett, Stich ins Bräunliche	schmutzig roth	graublau, allm. schmutzig violett	gelbbraun	rothbraun

verdünnt. 10 ccm dieser Flüssigkeit werden alsdann mit 20 ccm obiger Indigolösung, 10 ccm verdünnter Schwefelsäure (1 : 5) und 750 ccm Wasser in einem Becherglase gemischt und mit obiger, ihrem Wirkungswerth nach bekannten Chamäleonlösung titrirt. Da jedoch in dem Rothwein ausser Gerbstoff und Farbstoff auch noch andere Körper durch Chamäleonlösung oxydirt werden, so ist noch eine zweite, diesem Umstand Rechnung tragende Titration erforderlich. Zu diesem Zweck wird ein Theil der zur ersten Titration benutzten Weinflüssigkeit durch Schütteln mit reiner Thierkohle von Farb- und Gerbstoff befreit, die farblose Flüssigkeit durch ein trockenes Filter filtrirt und 10 ccm dieses Filtrats, wie vorher, mit 20 ccm Indigolösung, 10 ccm verdünnter Schwefelsäure und 750 ccm Wasser versetzt und abermals mit Chamäleonlösung bis zur Gelbfärbung titrirt. Die Differenz der hier und bei der vorigen Bestimmung gebrauchten Anzahl Cubikcentimeter Chamäleonlösung entspricht der Menge des in 10 ccm Wein vorhandenen Gerbstoffs + Oenolin, deren absolute Menge sich dann leicht unter Berücksichtigung des Wirkungswerthes der Chamäleonsäure ($b - a$ ccm = 0,02 g Gerbstoff + Oenolin, s. oben) berechnen lässt.

Die Erkennung fremder Farbstoffe im Rothwein ist in den meisten Fällen mit sehr erheblichen Schwierigkeiten verknüpft. Obschon es für die praktischen Verhältnisse vollständig genügt, zu ermitteln, ob ein Wein überhaupt künstlich gefärbt ist, oder nicht, so ist selbst auch diese, scheinbar leichte Aufgabe in vielen Fällen nur dann mit sicherem Erfolg zu lösen, wenn ein notorisch echtes Vergleichsobject desselben Jahrganges, derselben Sorte und möglichst der gleichen Lage zu Gebote steht. Obschon der Farbstoff in den verschiedenen Rothweinsorten an sich wohl kaum qualitative Unterschiede zeigt und die Farbe, die Lage, der Jahrgang, die Bereitungsweise und das Alter mehr einen Einfluss auf die Qualität desselben ausüben, so fallen doch häufig die mit verschiedenen, notorisch echten Weinen ausgeführten Reactionen verschieden aus, weil einestheils die Menge des vorhandenen Weinfarbstoffes und anderentheils das Verhältniss desselben zu den übrigen Weinbestandtheilen ein etwas abweichendes Verhalten gegen ein und dasselbe Reagens bedingen. Die Frage nach der Art des betreffenden fremden Farbstoffes dürfte, wenn es sich nicht um Fuchsin, Indigo und einige andere leicht zu kennzeichnende Farbstoffe handelt, nur in sehr seltenen Fällen nach dem Stand unserer heutigen Kenntnisse richtig zu beantworten sein. Im Allgemeinen kommen jetzt Färbungen von Rothweinen mit fremden Farbstoffen nur selten vor, da die italienischen oder andere intensiv gefärbte Rothweine zum Verschnitt in beliebiger Menge zur Verfügung stehen.

In vorstehender Tabelle sind die Reactionen verzeichnet, welche dem Verfasser dieses Buches unter Anwendung eines notorisch echten Vergleichsobjectes stets gute Dienste geleistet haben und die Entscheidung über Echtheit oder Unechtheit der Farbe des Rothweins ermöglichten. Die in der Tabelle angegebenen Farbenreactionen beziehen sich zum Theil auf echten französischen Rothwein, zum Theil auf Lösungen oder Auszüge von Farbstoffen, welche mit gutem Brauneberger aus den betreffenden Materialien derartig hergestellt wurden, dass sie die gleiche oder doch sehr annähernd die Farbenintensität zeigten wie der als Vergleichsobject angewendete Rothwein, und zum Theil auf Mischungen von 1 Thl. jenes gefärbten Weissweins mit 3 Thln. echten Rothweins.

Ueber die Art der Ausführung der in der erwähnten Tabelle verzeichneten Reaction ist zu bemerken:

ad a. Je 25 ccm der betreffenden Mischungen wurden mit Bleiessig ausgefällt und der Niederschlag abfiltrirt; die angegebenen Färbungen be-

ziehen sich auf die Farbe des auf dem Filter gesammelten Gesammtniederschlages. Die getrockneten Bleiessigniederschläge zeigen ebenso wenig wie deren Auszüge mit salzsäurehaltigem Alkohol oder Aether besonders bemerkenswerthe Unterschiede.

ad c. Die Angaben beziehen sich auf die Färbung, welche je fünf Tropfen der untersuchten Weine nach dem successiven Eindringen in ein Stück tafelförmiger Kreide hervorriefen.

ad d. Zur Ausführung dieser Reaction wurde eine kleine Messerspitze voll frisch ausgeglühter *Magnesia usta* auf einer weissen Porcellanplatte mit zwei bis drei Tropfen des zu untersuchenden Weines derartig in Berührung gebracht, dass die Masse einen dicklichen Brei bildete.

ad e. Je 10 ccm Wein wurden mit 2 ccm Amylalkohol geschüttelt.

An Stelle des Amylalkohols kann auch Essigäther oder Aether benutzt werden. Ferner kann der Wein auch behufs weiterer Prüfung, vor dem Ausschütteln mit diesen Lösungsmitteln, noch mit Ammoniak alkalisch gemacht werden.

Auch die Färbung des nach dem Verdampfen von 20 ccm Rothwein im Wasserbade verbleibenden Extractes liefert bisweilen Anhaltspunkte zur Beurtheilung der Farbenechtheit.

Schüttelt man 10 bis 15 ccm Rothwein mit 5 ccm kalt gesättigter Brechweinsteinlösung und betrachtet dann die Mischung im auffallenden und im durchfallenden Licht, so zeigen nach J. Hertz echte Rothweine nur eine kirschrothe Färbung, wogegen Weine, die mit Pflanzenfarben versetzt sind, in verschiedenen Nüancen von Violett übergehen, z. B. Klatschrosen dunkel kirschroth, Kirschen violett, Sambucusbeeren rothviolett, Heidelbeeren blauviolett, Ligusterbeeren rein violett. Tritt nicht sogleich eine Farbenänderung ein, so lässt man 12 bis 24 Stunden stehen, wobei sich dann ein gefärbter, flockiger Niederschlag abscheidet. Zu diesen Reactionen ist jedoch ebenfalls ein notorisch echtes Vergleichsobject (s. oben) erforderlich.

Sehr junge Rothweine zeigen in ihrem Verhalten gegen die vorstehenden Reagentien eine gewisse Aehnlichkeit mit Rothwein, welcher mit Heidelbeersaft oder Heidelbeerauszug versetzt ist. Zur indirecten Erkennung von Heidelbeersaft kann unter Umständen eine Prüfung auf Citronensäure, welche in demselben in nicht unbeträchtlicher Menge enthalten ist, dagegen in normalen Weinen fehlt, dienen. Um Citronensäure im Wein nachzuweisen, dampft man nach Nessler 100 ccm davon auf 7 ccm ein, scheidet durch Zusatz von 80procentigem Alkohol alles Fällbare ab, filtrirt nach einstündigem Stehen, verdampft den Alkohol, verdünnt den Rückstand mit Wasser auf 20 ccm und neutralisirt den grössten Theil der freien Säure mittelst dünner Kalkmilch. Bei Rothweinen fügt man gleichzeitig etwas reine Thierkohle zu. Nach der Filtration verdünnt man das noch sauer reagirende Filtrat auf 100 ccm, fügt 0,5 bis 1 ccm einer gesättigten Lösung von neutralem Bleiacetat unter starkem Umschütteln zu, filtrirt den die Citronensäure neben anderen Säuren enthaltenden Niederschlag ab und wäscht ihn mit kaltem Wasser aus. Der Niederschlag wird alsdann mit starkem Schwefelwasserstoffwasser zerlegt, die filtrirte Flüssigkeit auf etwa 15 ccm eingedampft, mit Kalkmilch schwach alkalisch gemacht, hierauf abermals filtrirt, das Filtrat mit möglichst wenig Essigsäure angesäuert und nach Entfernung von etwa ausgeschiedenem Calciumtartrat zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wird sodann mit heissem Wasser aufgenommen, die Mischung nochmals concentrirt, bis sich das citronensaure Calcium krystallinisch abscheidet, letzteres gesammelt, heiss ausgewaschen, getrocknet und als $(C^6H^5O^7)^2Ca^3 + 4H^2O$ gewogen, bezw. als solches gekennzeichnet (s. S. 572).

Heidelbeerweine zeichnen sich ferner durch einen relativ hohen Mangangehalt aus.

Zum Nachweis des Farbstoffes der Kermesbeeren schüttelt man nach R. Heise 20 ccm Wein mit 10 ccm Alaunlösung von 10 Proc. und 10 ccm Sodalösung von 10 Proc. $Na^2CO^3 + 10\,H^2O$. Reagirt diese Mischung noch sauer, so neutralisirt man dieselbe noch genau mit Sodalösung. Ist das Filtrat alsdann noch roth gefärbt, so sucht man die Gegenwart von Kermesfarbstoff durch folgende Reactionen darzuthun: 1. Amylalkohol nimmt weder aus saurer, noch aus alkalischer Lösung Farbstoff auf; 2. $NaHSO^3$-Lösung verändert die mit Essigäure angesäuerte Flüssigkeit nicht; 3. Aetzalkalien färben die Flüssigkeit gelb.

Einen Unterschied in dem Verhalten des Kermesfarbstoffes und dem der rothen Rüben konnte Heise und andere Beobachter nicht constatiren.

Nach Hilger und Mai lässt sich der Farbstoff der Kermesbeeren auch in folgender Weise im Rothwein nachweisen: 5 ccm Wein werden mit zehn Tropfen einer fünfprocentigen Jod-Jodkaliumlösung versetzt, das Gemisch nach zweistündigem Stehen filtrirt und das Filtrat mit überschüssiger Natriumthiosulfatlösung versetzt. Reiner Rothwein wird hierdurch vollständig farblos, wogegen bei Gegenwart von Kermesbeerfarbstoff eine mehr oder minder rothe Färbung verbleibt, die auch nach Zusatz von verdünnter Schwefelsäure nicht verschwindet.

Als gute Orientirungsprobe für den Nachweis von Theerfarbstoffen kann

a) folgendes, von Arata angegebene Verfahren dienen; 50 bis 100 ccm Wein lässt man zehn Minuten lang mit 5 bis 10 ccm Kaliumbisulfatlösung von 10 Proc. und drei bis vier Fäden weisser Wolle, oder besser mit Wolle, die zuvor mit Aluminiumacetatlösung imprägnirt ist, kochen. Die Wolle wird alsdann herausgenommen, mit Wasser ausgewaschen und getrocknet. Sie zeigt dann bei Gegenwart von Theerfarbstoffen eine mehr oder minder intensiv rothe Färbung, wogegen sie bei echtem Rothwein nur wenig schmutzigroth gefärbt ist. Wird die getrocknete Wolle dann mit einigen Tropfen concentrirter Schwefelsäure durchfeuchtet, so tritt bei Bordeaux R, Bordeaux S und Croceïn-Scharlach tief indigblaue, bei Ponceau R und Ponceau RR schön feurigrothe, bei Biebericher Scharlach dunkelgrüne Färbung auf.

b) Verfahren von Cazeneuve. 10 ccm Wein werden in der Kälte mit 0,2 g gelben Quecksilberoxyds eine Minute lang geschüttelt und die Mischung nach dem Absetzen durch ein mehrfaches, angefeuchtetes Filter (drei- bis vierfach) filtrirt. Die gleiche Operation ist mit einer zweiten Weinprobe, nach einmaligem Aufkochen mit dem Quecksilberoxyd, auszuführen. Das Quecksilberoxyd entzieht in der Kälte und in der Wärme vollständig den normalen Weinfarbstoff, sowie Cochenille und die Pflanzenfarbstoffe; das Filtrat ist daher ungefärbt. Ist das Filtrat trübe, so ist dies ein Zeichen, dass das Schütteln oder Absetzenlassen ungenügend war. Die Mehrzahl der Theerfarbstoffe werden durch das Quecksilberoxyd nicht zurückgehalten, damit gefärbte Weine liefern daher ein gefärbtes Filtrat. Die Cazeneuve'sche Probe kann nach Wolff auch in der Weise ausgeführt werden, dass man 10 ccm Rothwein mit 10 ccm einer kalt gesättigten wässerigen Quecksilberchloridlösung schüttelt und sodann zehn Tropfen Kalilauge von 1,27 specif. Gewicht zufügt.

Auf obige Weise lässt sich in der Kälte auch das Fuchsin S (Rosanilinsulfosäure) leicht nachweisen, was nach den üblichen Nachweisungsmethoden des Fuchsins nicht immer der Fall ist. In der Wärme gehen in obiges Filtrat: Bordeaux B, Roccellin, Purpurroth, Croceïn 3 B, Bieberichroth, Ponceau R, Ponceau B, Orange R, RR, II, Tropä-

olin M, II, Congoroth, Amaranthroth, Orseilleextract I und 2 B, Biebericher Scharlach, Cassisine, Vincoline, Bordelaise (die letzteren beiden Farbstoffe sind Gemische mehrerer Theerfarben) etc. Nicht nachweisbar nach Cazeneuve sind Erythrosin, Eosin, Methylenblau, Diphenylaminblau und Coupier's Blau.

Aehnliche Erscheinungen wie nach dem Cazeneuve'schen Verfahren treten ein, wenn man nach Blarez 20 ccm Wein eine Minute lang mit 5 g Bleisuperoxyd schüttelt. Auch hierdurch wird der Weinfarbstoff vollständig beseitigt, nicht dagegen obige Theerfarbstoffe.

Das Fuchsin S lässt sich dem damit gefärbten Wein auch durch Schütteln mit frisch geglühter Thierkohle (heiss) entziehen, nachdem zuvor der Alkohol durch Eindampfen verjagt ist. Nach dem Auswaschen der Kohle mit Wasser und Trocknen bei 80° C. kann derselben durch Auskochen mit Alkohol von 95 Proc. ein Theil des Fuchsins S oder gewöhnlichen Fuchsins wieder entzogen werden.

Um sehr kleine Mengen von Fuchsin im Rothwein nachzuweisen, dampfe man 150 bis 200 ccm davon auf ein Drittel bis ein Fünftel ein, mache den Rückstand mit Ammoniak stark alkalisch und schüttele ihn mit 30 bis 40 ccm Aether aus. Der nahezu farblose, eventuell durch Zusatz einiger Tropfen Alkohol geklärte Aether werde alsdann abgehoben und in einem Schälchen auf einem Faden Wolle oder Seide freiwillig verdunstet. Die Anwesenheit von Fuchsin macht sich durch eine allmählich eintretende Rothfärbung der Wolle oder Seide bemerkbar. Vergl. auch S. 1142 u. f. Bisweilen findet sich das Fuchsin auch nur in dem Absatz, welcher sich beim Lagern des Rothweins bildet.

Bisweilen wird dem Rothwein zur Maskirung anderer Farbstoffe etwas Indigcarmin zugesetzt, der sich jedoch gewöhnlich ziemlich rasch wieder ausscheidet. Um den Indigcarmin in dem Bodensatz nachzuweisen, wasche man letzteren mit Wasser aus, durchfeuchte ihn mit Salzsäure und koche ihn mit Alkohol oder Eisessig aus: Blaufärbung der Auszüge —. Den zu prüfenden Wein (30 bis 50 ccm) dampfe man mit einem Faden Seide oder Wolle, die mit essigsaurer Thonerde gebeizt ist, nahezu zur Trockne ein: normaler Wein färbt die Faser nach dem Auswaschen mit Wasser schmutzig grün, indigohaltiger blau —. Auch durch Schütteln von 50 ccm Wein mit 5 ccm Eiweisslösung (aus 1 Thl. geschlagenen Eiweisses und 2 Thln. Wasser bereitet), Abfiltriren des gebildeten Niederschlages nach $^1/_2$stündigem Stehen, Auswaschen mit Wasser und Auskochen mit Alkohol, lässt sich der Indigo an der eintretenden Blaufärbung erkennen.

Zum Nachweis von Zuckercouleur im Weisswein schüttele man 20 bis 25 ccm davon mit etwas Eiweisslösung: bei naturellem Wein tritt alsdann vollständige Entfärbung ein, bei zuckercouleurhaltigem nicht —.

Die Prüfung der Fruchtsäfte, besonders des Himbeersaftes, auf fremde Farbstoffe ist, nach Verdünnung derselben mit Wasser, in einer ähnlichen Weise auszuführen, wie die des Rothweins.

Zum Nachweis des Kirschsaftes im Himbeersafte liefert die Gegenwart von Spuren Benzaldehyd-Cyanwasserstoff, die der Kirschsaft (aus den zerquetschten Kernen stammend) meist enthält, einen gewissen Anhalt. Zu diesem Zwecke verdünne man 100 ccm des zu prüfenden Fruchtsaftes mit Wasser, destillire etwa 5 ccm ab (das Kühlrohr tauche in wenig verdünnten Alkohol ein) und prüfe das Destillat auf Cyanwasserstoff, besonders mit Guajaklösung und Kupfersulfat (s. S. 721).

Reiner vergohrener Himbeersaft (*Succus Rubi Idaei*) besitzt nach E. Spaeth im Mittel ein specif. Gewicht von 1,0182 und enthält im Mittel

4,13 Proc. Trockensubstanz und 0,506 Proc. Asche. Zur Sättigung der darin enthaltenen freien Säure sind für 100 g im Mittel 27,4 ccm Normal-Kalilauge, zur Neutralisation der alkalisch reagirenden Asche 6,6 ccm Normal-Salzsäure erforderlich.

Reiner Himbeersyrup (*Syrupus Rubi Idaei*) enthält nach E. Spaeth im Mittel 0,28 Proc. Asche, die zur Sättigung 2,8 ccm Normal-Salzsäure gebrauchen; mit Zuckersyrup gefälschte Himbeersäfte enthalten weniger Asche und erfordern weniger Säure zu deren Neutralisation. 100 g reinen Himbeersaftes erfordern im Mittel 9,4 ccm Normal-Kalilauge zur Sättigung der freien Säure.

Zur Gruppe der Farbstoffe zählen, ausser den im Vorstehenden beschriebenen Verbindungen, noch zahlreiche, im Pflanzen- und Thierreich vorkommende, bisher jedoch nur sehr wenig studirte Körper, wie z. B.: die krystallisirbaren, rothen α-, β- γ-Ampelochroïnsäuren der Rebenblätter der Cariguanreben (Gautier); das gelbe Anthokirrin der Blumen von *Linaria vulgaris* und das gelbe Antirrhin des Krautes von *Antirrhinum majus* (Riegel); das Aristolochiagelb der unterirdischen Theile von *Aristolochia Clematitis* (Walz); der gelbe, krystallisirbare, bei 135° C. schmelzende Farbstoff des Holzes Beth-a-barra (Sadtler, Rowland); das gelbe Calendulin der Blüthen von *Calendula officinalis* (Geiger); das Chicaroth: $C^{16}H^{16}O^{6}$, der Blätter von *Bignonia Chica* (Erdmann); das purpurrothe, harzartige Coleïn: $C^{10}H^{10}O^{5}$, des *Coleus Verschaffeltii* (Church); das krystallisirbare Euglenaroth der auf Teichen vorkommenden *Euglena sanguinea* (Wittich); das in Alkohol und Aether unlösliche, in Chloroform, heissem Phenol und verdünntem Ammoniak mit smaragdgrüner Farbe lösliche, krystallisirbare Holzgrün (Xylochlorsäure, Xylindeïn), des abgestorbenen Holzes der Buche, Eiche und Birke, unter dem Einfluss von *Peziza aeruginosa* gebildet; das gelbe Ilixanthin: $C^{17}H^{22}O^{11}$ (Moldenhauer), der im August gesammelten Blätter von *Ilex aquifolium* (die Blätter von *Ilex paraguayensis* enthalten kein Ilixanthin); das carmoisinrothe Ligulin der Beeren von *Ligustrum vulgare* (Nicklès); das rothe Lithospermin: $C^{20}H^{30}O^{10}$, der Wurzel von *Lithospermum erythrorhizon* (Kuhara) und das Lithospermumroth der Wurzelrinde von *Lithospermum arvense* (Ludwig, Kromayer); das Luteïn der Butter, des Blutserums, des Eidotters (vergl. S. 994), des Mais etc., bezüglich dessen nähere Bestandtheile das Vitelloluteïn und das Vitellorubeïn (Holm, Maly u. A.); das schwarze, amorphe, in fast allen Lösungsmitteln unlösliche Melanin der *Choroidea* des Auges (Scherer, Landolt); das blutrothe, dem Aspergillin (s. S. 1737) ähnliche Palmellin der Alge *Palmella cruenta* (Phipson); das Pyocyanin des blauen Eiters und das Pyoxanthin des gelben Eiters (Fordos, Lücke); die rothe Rhoeadinsäure der Blüthen von *Papaver Rhoeas* (L. Meier); das krystallisirbare Rubidin der Wassermelonen, Paradiesäpfel und der rothen Rüben (de Negri); das Urorubrohämatin und das Urofuscohämatin des Harns der an *Lepra* Leidenden (Baumstark); das Uromelanin, das Uroroseïn, das Urorubin gewisser Harne, s. S. 806; das rothe stark kupferhaltige Turacin: $C^{82}H^{81}Cu^{2}N^{9}O^{32}$ (?), der rothen Schwungfedern verschiedener Arten des Turaco oder Bananenfressers (Church); etc.

R. Eiweissstoffe.

Als Eiweiss-, Proteïn- oder Albuminstoffe bezeichnet man eine Gruppe von stickstoff- und schwefelhaltigen, complicirt zusammen-

gesetzten Verbindungen, die wohl in allen pflanzlichen und thierischen Organismen enthalten sind. Die Eiweisskörper werden nur in dem pflanzlichen Organismus gebildet, und zwar unter Mitwirkung des Sonnenlichtes aus einfachen anorganischen Stoffen, wie Kohlensäureanhydrid, Wasser, stickstoffhaltigen Salzen, Phosphaten und Sulfaten. Dem thierischen Organismus werden sie nur fertig gebildet durch die Nahrung zugeführt, um alsdann durch den Assimilationsprocess zum Theil eine Zerlegung in einfachere Verbindungen, zum Theil eine eigenthümliche Modification und Umwandlung zu noch complicirteren Molecülen zu erleiden.

Ihrer Elementarzusammensetzung nach bestehen die Eiweisskörper aus Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff und Schwefel. Obschon der Schwefel ein charakteristischer und nie fehlender Bestandtheil der Proteïnstoffe ist, so ist derselbe doch nur in sehr geringer Menge (0,4 bis 1,8 Proc.) darin enthalten. Die Molecularformel der Eiweissstoffe ist daher eine sehr complicirte, indem 1 Atom Schwefel mit 70 bis 300 Atomen Kohlenstoff und 110 bis 600 Atomen Wasserstoff verbunden ist. Lieberkühn berechnete für Alkalialbuminat die Formel $C^{72}H^{112}N^{18}SO^{22}$, Stohmann und Langbein ertheilen dem krystallisirten Eiweiss die Formel $C^{720}H^{1134}N^{218}S^{5}O^{248}$, Hofmeister und Kurajeff dem Serumalbumin, nach seinem Jodsubstitutionsproducte, die Formel $C^{450}H^{720}N^{116}S^{6}O^{140}$. Phosphor scheint nur in den Molecülen der sogenannten Nucleoalbumine und Nucleoproteïde enthalten zu sein, wogegen die überwiegende Mehrzahl der Eiweissstoffe ihn in Gestalt von Calciumphosphat nur mechanisch beigemengt enthält. In ihrer procentischen Zusammensetzung zeigen sie, wenn man absieht von den anorganischen Beimengungen, eine so grosse Uebereinstimmung[1]), dass man, bei der Schwierigkeit ihrer Reindarstellung und bei ihrer grossen Aehnlichkeit im chemischen und physikalischen Verhalten, vermuthen könnte, dass die Eiweisskörper verschiedenen Ursprungs identisch seien. Der Umstand jedoch, dass sie bei Behandlung mit den gleichen Agentien, unter gleichen Bedingungen, qualitativ und quantitativ verschiedene Spaltungsproducte liefern, zeigt, dass die Mehrzahl der als verschiedene chemische Individuen betrachteten Eiweisstoffe auch thatsächlich von einander verschieden ist.

Die meisten der Eiweissstoffe scheinen in zwei Modificationen, in einer wasserlöslichen und in einer wasserunlöslichen, vorzukommen. Die lösliche Modification, in der sie gewöhnlich sich in den Thier- und Pflanzensäften finden, geht zum Theil freiwillig, zum Theil unter der Einwirkung von Wärme oder von Säuren leicht in die unlösliche über —

---

[1]) Z. B.:

	C	H	N	S	P
Kryst. Eiweiss	53,28	7,26	15,0	1,09	—
Albumin . . .	52,9 bis 54,7	7,1 bis 7,2	15,6 bis 15,8	1,7 bis 1,8	—
Fibrin	52,5 „ 52,8	6,9 „ 7,0	16,5 „ 16,7	1,5 „ 1,7	—
Caseïn	52,4 „ 53,8	7,0 „ 7,2	15,8 „ 16,0	0,9 „ 1,0	0,85

Coagulation —. Die wasserlöslichen Eiweissstoffe verbleiben beim Verdunsten ihrer Lösungen unter 50° C. als gelbliche, durchscheinende, gummiartige, geruch- und geschmacklose, neutral reagirende Massen, welche leicht in Wasser, nicht dagegen in Alkohol und Aether löslich sind. Ihre wässerigen Lösungen drehen die Polarisationsebene nach links; durch Alkohol, Aether, Gerbsäure, Mineralsäuren, Essigsäure und Ferrocyankalium, Phenol, Kreosot, Pikrinsäure, Chloral, Gummi und Dextrinlösung, Chlor, Brom, Jod, Metallsalze etc. werden dieselben gefällt. Diese Niederschläge bestehen meist aus Verbindungen der Eiweissstoffe mit jenen Fällungsmitteln oder mit Bestandtheilen derselben. Auf letzterer Eigenschaft beruht die Anwendung von löslichen Eiweisskörpern (Milch, Hühnereiweisslösung) als Gegengift bei Metallvergiftungen etc. Durch thierische Membran und durch Pergamentpapier diffundiren die gelösten Eiweissstoffe nur äusserst schwierig. Im unlöslichen, coagulirten Zustande, in welchem sich die Eiweisskörper auch bereits in dem pflanzlichen und thierischen Organismus als formgebende, histologisch organisirte Gewebe oder als Ausscheidungen aus Flüssigkeiten vorfinden, bilden sie weisse, amorphe [1]), bisweilen flockige oder klumpige, bisweilen auch hornartige Massen, welche in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslich sind. Ein Theil der natürlich vorkommenden, wasserunlöslichen Eiweissstoffe, die Globuline, löst sich leicht in einer Kochsalzlösung von 10 Proc., ein anderer Theil derselben wird von stark verdünnten Mineralsäuren oder Aetzalkalien (z. B. die Caseïne) in Lösung übergeführt. Von concentrirter Essigsäure und von concentrirter Phosphorsäurelösung werden die Eiweisskörper in der Wärme sämmtlich mehr oder weniger leicht aufgelöst. Auch concentrirte Salzsäure vermag sie ohne Ausnahme beim Kochen zu lösen, und zwar nimmt die Lösung bei längerem Kochen an der Luft eine intensiv blauviolette Farbe an (Caventou). Von verdünnter Kalilauge werden bei einer Temperatur von 60° C. ebenfalls sämmtliche Eiweissstoffe nach einiger Zeit in Lösung übergeführt, es tritt jedoch hierbei leicht eine Zersetzung ein, indem Schwefelkalium und andere Verbindungen gebildet werden; verdünnte Essigsäure scheidet aus diesen Lösungen weisse Niederschläge von Substanzen ab, die in ihren Eigenschaften noch mit den ursprünglich gelösten Eiweissstoffen eine gewisse Aehnlichkeit haben. Die Löslichkeit der Eiweisskörper in Aetzalkalien und in Mineralsäuren, namentlich in Salzsäure, ist theilweise auf eine Bildung salzartiger Verbindungen, von Alkalialbuminaten und Acidalbuminaten zurückzuführen. Besonders bei den nicht coagulirten Eiweissmodificationen findet anfänglich kaum eine tiefer greifende Veränderung statt, da sowohl aus den Alkalialbuminaten, als auch aus den Acidalbuminaten durch genaue Neutralisation die betreffenden Eiweissstoffe unverändert wieder abgeschieden werden können. Erst bei längerer

[1]) Eine Ausnahme hiervon macht das krystallisirte Eiweiss, welches sich in den Samen einiger Pflanzen findet, und der Blutfarbstoff, sowie das auf künstlichem Wege in den krystallisirten Zustand übergeführte Eiweiss.

Dauer der Einwirkung, namentlich unter Anwendung von Wärme und von concentrirteren Reagentien, wie dies bei den coagulirten Eiweissstoffen nöthig ist, findet allmählich tiefer greifende Zersetzung statt. Die durch Säuren modificirten Eiweissstoffe werden Syntonine genannt.

Die überwiegende Mehrzahl der Eiweisskörper hat bis jetzt noch nicht in chemischer Reinheit dargestellt werden können, da sie bisher ohne tiefer greifende Zersetzung nicht von fremdartigen Beimengungen befreit werden konnten.

Beim Erhitzen schmelzen die Eiweissstoffe zunächst unter Bräunung; bei stärkerer Erhitzung blähen sie sich auf und verkohlen unter Entwickelung eines unangenehmen Geruches nach angebranntem Horn. Unter den zahlreichen, hierbei auftretenden Zersetzungsproducten befinden sich Wasser, Kohlensäureanhydrid, Ammoniumcarbonat, Cyanwasserstoff, Methylamin und andere Aminbasen, Basen der Pyridinreihe etc. Aehnliche Producte werden, neben Methylmercaptan (siehe S. 291), Indol und Skatol (siehe S. 1117), sowie Salzen von Fettsäuren gebildet, wenn man die Eiweisskörper mit Kalihydrat schmilzt (Bopp, Hinterberger, Kühne, Nencki, Rubner u. A.).

Beim Erhitzen mit viel Wasser auf 150° C. verwandeln sich alle Eiweissstoffe, auch die unlöslichen, coagulirten Modificationen, in leicht lösliche, nicht mehr coagulirbare, den Albumosen nahestehende Verbindungen: Atmidalbumin und Atmidalbumose (Neumeister). Gleichzeitig wird hierbei Schwefelwasserstoff, Ammoniak und Pepton gebildet. Atmidalbumin wird in neutraler und schwach saurer, Atmidalbumose nur in stark saurer Lösung durch Kochsalz gefällt.

Bei Berührung mit concentrirter Schwefelsäure nehmen die Eiweissstoffe auf Zusatz von etwas Zuckerlösung anfänglich eine rothe und allmählich eine dunkelviolette Farbe an; die Färbung ist um so schöner, je mehr die Luft zutreten kann (Schultze). In Eisessig gelöst, liefern sie auf Zusatz von concentrirter Schwefelsäure eine schön violette, schwach fluorescirende Lösung, welche bei geeigneter Concentration einen charakteristischen, zwischen den Fraunhofer'schen Linien *b* und *f* liegenden Absorptionsstreifen zeigt (Adamkiewicz). Diese Reaction dürfte auf das Auftreten von Furfurol (s. S. 912), welches beim Erwärmen der Eiweissstoffe mit starken Mineralsäuren gebildet wird, zurückzuführen sein. Durch molybdänsäurehaltige Schwefelsäure werden die festen Eiweissstoffe intensiv blau gefärbt.

Bei längerem Kochen mit verdünnter Schwefelsäure, oder besser mit Salzsäure und etwas Zinnchlorür (Hlasiwetz, Habermann) werden die Eiweissstoffe vollständig zersetzt in Leucin (s. S. 432), Tyrosin (s. S. 1082), Asparaginsäure (s. S. 484), Glutaminsäure (siehe S. 487), Diamidoessigsäure (s. S. 413), Lysin oder Diamidocapronsäure (s. S. 433), Arginin: $C^6H^{14}N^4O^2$ (s. S. 789) [1]), Histidin:

[1]) Das Lysatinin, welches Drechsel aus den Spaltungsproducten des Caseïns isolirte, besteht nach Heddin aus einem Gemisch oder aus einer losen Verbindung von Diamidocapronsäure (Lysin) und Arginin.

$C^6H^9N^3O^2$ (s. Protamin), α-Phenylamidopropionsäure (s. S. 1057), Schwefelwasserstoff, Aethylsulfid: $(C^2H^5)^2S$, Cysteïn (s. S. 416) und Ammoniak. Alle echten Eiweisskörper liefern hierbei anscheinend dieselben Zersetzungsproducte, besonders Leucin und die als „Hexonbasen" bezeichneten Verbindungen Lysin, Arginin, Histidin, nur ist das relative Mengenverhältniss der einzelnen Spaltungsproducte bei den verschiedenen Proteïnstoffen ein verschiedenes. Hämoglobin, Fibrinogen und Serumglobulin liefern nach Spiro als Zersetzungsproduct auch Glycocoll (s. S. 410). Aehnliche Verbindungen, wie durch Salzsäure und Zinnchlorür, werden nach Schützenberger, neben Tyroleucin: $C^7H^{11}NO^2$, welches vielleicht nur eine Verbindung von Amidovaleriansäure mit Phenylamidopropionsäure ist, Kohlensäure und Oxalsäure, auch gebildet, wenn die Eiweissstoffe mit Barytwasser erhitzt werden. Auch die bei der Einwirkung des Secrets der Bauchspeicheldrüse, des Trypsins, auf Eiweissstoffe gebildeten Endproducte zeigen grosse Aehnlichkeit mit denen, die durch Einwirkung von Mineralsäuren in der Wärme daraus erzeugt werden (Kühne, Drechsel, Kossel, Kutscher u. A.). Bei der Oxydation mit Schwefelsäure und Braunstein oder mit Kaliumdichromat werden Fettsäuren, Benzoësäure, Blausäure, Benzaldehyd, Aldehyde von Fettsäuren, Nitrile etc. gebildet (Liebig, Guckelberger). Aehnliche Verbindungen entstehen auch, neben Oxyprotsulfosäure und geringen Mengen von Guanidin (s. S. 784, Lossen), bei der Oxydation mittelst Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung.

Die Oxyprotsulfosäure bildet eine weissgelbe, durchscheinende, gummiartige Masse, welche unlöslich in Wasser, löslich in Aetzalkalien und in Neutralsalzlösung ist. Sie scheint aus dem Eiweiss durch Aufnahme von vier Atomen Sauerstoff zu entstehen, indem der Schwefel des Eiweisses zu SO^3H oxydirt wird. Bei der Pepsinverdauung geht sie in die leicht lösliche Oxypeptonsulfosäure über (Maly).

Eine der Oxyprotsulfosäure ähnliche Verbindung, die Oxyproteïnsäure: $C^{43}H^{82}N^{14}O^{31}S$, kommt nach Gottlieb und Bondzynski als normaler Bestandtheil im Harn, besonders nach Phosphorvergiftung, vor.

Concentrirte Salpetersäure färbt die Eiweissstoffe gelb unter Bildung eigenthümlicher Nitroverbindungen, der Xanthoproteïnsäuren, welche sich in ätzenden Alkalien mit braunrother Farbe lösen (Mulder). Erwärmt man eine eiweisshaltige Flüssigkeit, oder einen Eiweisskörper überhaupt, mit einer Lösung von salpetersaurem Quecksilber, welche etwas salpetrige Säure enthält, dem sogenannten Millon'schen Reagens (s. I. anorgan. Theil, S. 1010), so nimmt das Eiweiss, unter Aufnahme von Quecksilber, eine schön rothe Färbung an (Reaction auf Oxyphenylgruppen). Werden die Eiweissstoffe mit Brom und Wasser in verschlossenen Gefässen erhitzt, so findet vollständige Zersetzung unter Bildung von Kohlensäure, Bromoform, Bromessigsäure, Oxalsäure, Asparaginsäure, Leucin und Bromanil: $C^6Br^4O^2$, statt (Hlasiwetz, Habermann). Beim Einleiten von Chlor in Eiweisslösung scheiden sich weisse Flocken von Chlorsubstitutionsproducten ab; auch

Brom und Jod lassen sich in das Molecül der Eiweissstoffe einführen (s. dort).

Kupfervitriollösung giebt bei Gegenwart von Aetzkali mit Eiweissstoffen eine violette Färbung (Biuretreaction), diese Reaction tritt ebenfalls ein, wenn das Aetzkali vor dem Kupfersulfat zugefügt wird. Feste Eiweissstoffe betupft man zur Hervorrufung dieser Reaction zunächst mit Kupfersulfatlösung und hierauf mit Kalilauge, alsdann spült man das gebildete Kupferhydroxyd mit Wasser ab, worauf die Masse violett gefärbt erscheint (Rose, Schiff).

Im trockenen Zustande sind die Eiweisskörper beständiger Natur, wogegen sie bei Gegenwart von Wasser und Luft sehr rasch in Fäulniss übergehen. Als Zersetzungsproducte treten dabei nach Brieger, Salkowski, Nencki u. A. auf: Kohlensäure, Ammoniak, Schwefelwasserstoff, Methylmercaptan, Bernsteinsäure, flüchtige Fettsäuren, Leucin, Tyrosin, Asparaginsäure, Glutaminsäure, Phenol, Kresol, Indol, Skatol, Skatolcarbonsäure, Skatolessigsäure, Phenyläthylamin, Phenylessigsäure, Oxyphenylessigsäure: $C^6H^4(OH)CH^2.CO.OH$, Hydroparacumarsäure (s. S. 1081), Hydrozimmtsäure: $C^6H^5—CH^2—CH^2—CO.OH$ (s. S. 1057), Putrescin, Cadaverin, Ptomaïne (s. S. 1615) etc. Durch Pepsin und ähnliche Fermente werden die Eiweissstoffe gelöst: zunächst in Albuminosen und dann in Peptone (siehe dort) verwandelt. Die gleiche Umwandlung findet unter bestimmten Versuchsbedingungen auch unter dem Einfluss von starker Salzsäure statt (siehe Eieralbumin).

In der keimenden Pflanze erleiden die Eiweissstoffe, vermuthlich unter dem Einfluss von Enzymen, eine Umwandlung in Albumosen, Peptone und schliesslich in einfachere Verbindungen, die eine grosse Aehnlichkeit mit denen zeigen, die bei der Einwirkung von Mineralsäuren, bezw. von Trypsin daraus gebildet werden. E. Schulze isolirte aus den Keimlingen von Lupinen, Wicken, Kürbissen etc.: Leucin, Tyrosin, Asparaginsäure, Glutaminsäure, Amidovaleriansäure, Arginin, Lysin, Histidin, Phenylalanin, Guanidin und Ammoniak.

Zur Erkennung der Eiweissstoffe in Lösungen benutzt man ihre Eigenschaft, durch Säuren unter Anwendung von Wärme coagulirt, sowie durch Gerbsäure, Metaphosphorsäure, Essigsäure und Ferrocyankalium gefällt zu werden (vergl. Serumalbumin). Zur Charakterisirung der Eiweisskörper überhaupt dient ihr Verhalten gegen Salpetersäure, gegen starke Salzsäure, gegen Essigsäure und Schwefelsäure, gegen Kupfersulfat und Alkali (Biuretreaction), sowie besonders gegen das Millon'sche Reagens.

Eine streng wissenschaftliche Eintheilung der Eiweissstoffe ist bei der Lückenhaftigkeit unserer Kenntnisse und bei den Uebergängen, die sich nicht selten zwischen den einzelnen Gruppen derselben finden, bis jetzt kaum möglich. Nach ihren Löslichkeitsverhältnissen und ihrem allgemeinen Verhalten lassen sich die Eiweissstoffe eintheilen I. in wasserlösliche oder Albumine. II. in Globuline, welche nicht in Wasser, wohl aber in Kochsalzlösung von 10 Proc. löslich sind. III. in

Proteïde, welche in Wasser und Kochsalzlösung unlöslich sind, in ihrem chemischen Verhalten und ihrer Zusammensetzung aber den Eiweissstoffen sehr nahestehen; dieselben zerfallen bei der hydrolytischen Spaltung in eigentliche Eiweissstoffe und in andere, nicht eiweissartige Verbindungen, wie Kohlehydrate, Farbstoffe etc. IV. in Albuminoïde. V. in eiweissartige Fermente. VI. in Toxalbumine.

I. Wasserlösliche Eiweissstoffe oder Albumine.

Nach der Art und Weise, in welcher die wasserlöslichen Eiweissstoffe in wasserunlösliche übergehen, oder nach den Bedingungen, unter denen sie coaguliren, pflegt man dieselben weiter einzutheilen in 1. eigentliche Albumine, welche beim einfachen Erhitzen ihrer Lösung coaguliren, 2. Nucleoalbumine oder Caseïne, welche aus ihren Lösungen nicht durch einfaches Kochen, sondern erst auf Zusatz von Säuren, abgeschieden werden, und 3. Fibrine, welche nach Austritt aus dem lebenden Organismus, schon bei der Berührung mit der Luft, gerinnen.

1. **Eigentliche Albumine** (Eiweiss) sind in vier, in ihren Eigenschaften etwas von einander abweichenden Modificationen, als Eier-, Serum-, Milch- und Pflanzenalbumin, bekannt.

a) Das Eieralbumin ist in concentrirter, wässeriger, von dünnen, häutigen Membranen eingeschlossener und durchzogener Lösung vom specif. Gewicht 1,045 in dem Weissen der Vogeleier enthalten. Dieses naturelle Eiweiss enthält 85 bis 88 Proc. Wasser und 10 bis 13 Proc. Eiweissstoffe. Zerschneidet man diese einhüllenden Membranen und verdünnt die Masse mit Wasser, so erhält man nach dem Filtriren eine fast klare, schwach opalisirende, sehr schwach alkalisch reagirende, linksdrehende Flüssigkeit, welche bei Temperaturen unter 50° C. zu einer gelblichen, amorphen, spröden Masse eintrocknet. Durch Aether kann dem getrockneten Eiweiss etwas Fett entzogen werden. Nach Abzug von etwa 5 Proc. Asche entspricht dieses Eiweiss (bei 140° C. getrocknet) der auf S. 1773 angegebenen Zusammensetzung. Das unter 50° C. getrocknete Eiereiweiss, *Albumen ovi exsiccatum*, quillt in lauwarmem Wasser zunächst auf, um sich allmählich wieder vollständig zu lösen. Es gerinnt gegen 70° C., nach Bondzynski und Zoja schon bei 56 bis 64,5° C. Das Eieralbumin ist anscheinend kein einheitlicher Körper, sondern ein Gemisch von mehreren, sich bezüglich der Coagulationstemperatur etwas von einander unterscheidenden Eiweissstoffen. Nach Mörner, Zanetti u. A. enthält das Eiweiss, ausser dem eigentlichen Ovalbumin, noch ein Globulin und eine mucinartige Substanz, das Ovomucoid. Auf die Gegenwart des Ovomucoids ist vielleicht das Auftreten einer reducirend wirkenden, zuckerartigen Substanz zurückzuführen, welche beim Kochen des naturellen Hühnereiweisses mit Salzsäure auftritt.

Durch Kohlensäure, Essigsäure, Weinsäure und gewöhnliche Phosphorsäure wird die wässerige Eiweisslösung nicht gefällt, wohl aber durch Metaphosphorsäure, ebenso durch Chlor, Brom, Jod, Chloral, Phenol, Kreosot, Pikrinsäure, Gerbsäure, die meisten Metallsalze etc. Wenig Salzsäure erzeugt keinen, mehr Säure dagegen einen weissen, in kaltem Wasser sehr schwer löslichen Niederschlag einer Verbindung von Salzsäure mit Albumin. Auch der durch starke Salpetersäure erzeugte Niederschlag löst sich in einem Ueberschuss derselben nicht oder doch nur sehr schwer wieder auf. Concentrirte Kalilauge verwandelt die concentrirte Eiweisslösung in eine durch-

ichtige, feste Gallerte von Kaliumalbuminat. Auf Zusatz von Alkohol ınd beim Schütteln mit Aether wird das Eieralbumin coagulirt, bezüglich ;us seiner wässerigen Lösung coagulirt abgeschieden. Wasserstoffsuperoxyd virkt auf Eiweisslösung sehr langsam bei gewöhnlicher Temperatur, etwas ascher bei Bruttemperatur ein. In beiden Fällen entsteht Oxyproteïn, ein Oxydationsproduct des Eiweiss von dem allgemeinen Charakter der Oxyprotulfosäure (s. S. 1776) — Fr. N. Schulz —.

Erhitzt man 100 Thle. trockenen Eieralbumins mit 80 Thln. concenrirter Salzsäure und 20 Thln. Wasser drei Stunden lang im Wasserbade, so wird etwa die Hälfte des Albumins in alkohollösliches Albuminpeptonhydrochlorid verwandelt, während die andere Hälfte (Antialbumose), die sich auch in Wasser kaum löst, erst bei langanhaltender Behandlung mit Salzsäure diese Umwandlung erfährt. Die gleiche Veränderung erleidet das Eieralbumin durch Salzsäure auch bei gewöhnlicher Temperatur, wenn man die Mischung zwei bis drei Wochen stehen lässt. Die Albuminpeptonhydrochloride, deren HCl-Gehalt etwa 15 Proc. beträgt, bilden nach dem Fällen ihrer alkoholischen Lösungen mit Aether und Trocknen der Niederschläge im Vacuum weisse, sehr hygroskopische Massen, die sich leicht in Wasser, Methyl- und Aethylalkohol lösen (Paal). Sie liefern die Biuretreaction (s. S. 1777) und die Millon'sche Reaction (s. S. 1776).

Für technische Zwecke wird das Eiweiss durch Coliren von frischem Eieralbumin durch feine Siebe und Eindampfen der colirten Flüssigkeit in flachen Gefässen, bei einer 40 bis 50° C. nicht übersteigenden Temperatur, gewonnen. Es dient zu arzneilichen, sowie zu den gleichen Zwecken wie das Serumalbumin (s. dort).

Albumen ovi siccum Pharmac. germ. Ed. IV soll eine blassgelbe, hornartige, geruch- und geschmacklose Masse bilden, die sich in Wasser zu einer trüben, neutral reagirenden Flüssigkeit löst. Werden 10 ccm wässeriger Eiweisslösung (1 : 100) mit 5 ccm Phenollösung (3 : 100) und fünf Tropfen Salpetersäure von 25 Proc. geschüttelt, so soll nach dem Filtriren eine klare Flüssigkeit (F) resultiren. Werden 5 ccm dieses Filtrats mit 5 ccm Alkohol von 90 Proc. überschichtet, so soll keine stark milchige Zone entstehen: Dextrin, Gummi arabicum, Gelatine —. Die in obiger Weise vom Eiweiss befreite Flüssigkeit (F) wirke ferner weder reducirend auf Fehling'sche Kupferlösung (nach vorheriger Neutralisation mit Natronlauge), noch werde sie durch wenig Jodlösung rothbraun gefärbt: Dextrin —.

Krystallisirtes Eieralbumin wird nach Hofmeister in folgender Weise dargestellt: Eiereiweiss wird zu Schaum geschlagen, dann 24 Stunden stehen gelassen und die klare, am Boden angesammelte Flüssigkeit mit einem gleichen Volum kalt gesättigter Ammoniumsulfatlösung gemischt. Beim freiwilligen Verdunsten des filtrirten Gemisches in flachen Schalen scheidet sich allmählich ein gelbes oder röthliches, krystallinisches Pulver aus, welches durch wiederholtes Lösen in halbgesättigter Ammoniumsulfatlösung und erneutes freiwilliges Verdunsten dieser Lösungen gereinigt wird. Die schliesslich resultirenden, in Wasser leicht löslichen mikroskopischen Nadeln oder Tafeln werden in Alkohol gebracht, wodurch sie in Pseudomorphosen von krystallisirtem, coagulirtem Eiweiss übergehen.

Als Tataeiweiss wird das Eiweiss der Eier von Nesthockern bezeichnet, welches beim Erhitzen durchsichtig erstarrt; diese Eigenthümlichkeit wird jedoch nur durch einen Mangel an Salzen bedingt.

Metallalbuminate. Wie bereits oben erwähnt, verbindet sich das Eiereiweiss mit Kalihydrat zu einem salzartigen Körper, dem Kaliumalbuminat. Aehnliche Verbindungen liefern fast alle Eiweisskörper, wenn sie

vorsichtig in verdünnter Kalilauge gelöst werden. Ausgehend von diesen Kaliumalbuminaten, lassen sich durch Umsetzung mit Metallsalzen eine ganze Anzahl metallhaltiger Eiweissstoffe darstellen, die man mit dem gemeinsamen Namen der Metallalbuminate zusammenfasst. Von diesen Metallalbuminaten sind die von dem Eiereiweiss sich ableitenden am besten studirt.

Das Kaliumalbuminat: $C^{72}H^{112}N^{18}SO^{22} + 2KOH$ (?) nach Lieberkühn, bildet, nach dem Auswaschen der anfänglich gebildeten Gallerte (siehe oben) mit kaltem Wasser, Lösen des Rückstandes in kochendem Alkohol und Fällen der Lösung mit Aether, ein weisses, amorphes Pulver, welches nach dem Trocknen in Wasser und Alkohol nicht mehr löslich ist. Auf Zusatz von wenig Kalilauge löst sich das Kaliumalbuminat leicht in Wasser auf zu einer Flüssigkeit, die sich bei mässiger Wärme oder im Vacuum verdampfen lässt.

Als Eisenalbuminat, *Ferrum albuminatum*, findet eine Verbindung von Eiweiss mit Eisenoxyd oder Eisenoxychlorid, deren Zusammensetzung und Eigenschaften je nach der Bereitungsweise wechseln, eine arzneiliche Anwendung. Nach Biel bereitet man dasselbe, indem man 10 Thle. trockenen Eieralbumins in 100 Thln. destillirten Wassers löst, die Lösung colirt, mit 2,4 Thln. Eisenchloridlösung von 1,480 oder 3,6 Thln. von 1,280 bis 1,282 specif. Gewicht, welche zuvor mit dem zehnfachen Volum Wasser verdünnt ist, mischt und die Mischung unter kräftigem Umschütteln gelinde erwärmt, bis eine ziemlich klare Flüssigkeit resultirt. Diese Lösung wird alsdann filtrirt, bei gelinder Wärme zum Syrup eingedampft, letzterer in dünner Schicht auf Glastafeln aufgestrichen und bei 35 bis 40° C. getrocknet. Die gelben Lamellen, in denen das Eisenalbuminat auf diese Weise erhalten wird, enthalten 3,34 Proc. Eisen.

Nach Bernbeck-Friese dampft man 15 Thle. Eisenchloridlösung von 1,280 bis 1,282 specif. Gewicht im Wasserbade bis auf 10 Thle. ein und mischt die erkaltete Flüssigkeit innig mit 20 Thln. frischen Eiweisses. Die gebildete braungelbe Masse bringt man alsdann auf ein angefeuchtetes Colatorium, presst sie mit den Händen gut aus, wiederholt dies unter Zusatz kleiner Mengen Wasser so oft, bis alles überschüssige Eisenchlorid entfernt ist, löst dann den Rückstand durch ein- bis zweitägige Maceration in Wasser, welches mit einigen Tropfen Salzsäure angesäuert ist und führt die filtrirte Lösung, wie oben erörtert ist, in Lamellenform über.

Liquor ferri albuminati wird in folgender Weise bereitet: 2000 g destillirten Wassers werden zum Kochen erhitzt und dann auf 50° C. abgekühlt. 1000 g hiervon werden hierauf mit 120 g *Liquor ferri oxychlorati Pharm. germ. Ed. IV* gemischt und hierzu unter Rühren eine durchgeseihte Lösung von 35 g zerriebenen, trockenen Eiereiweisses in 100 Thln. Wasser von 50° C. zugefügt. Obige Mischung wird dann genau mit verdünnter Natronlauge (5 g Natronlauge von 15 Proc. und 95 g Wasser) neutralisirt, der entstandene Eisenalbuminatniederschlag mit ausgekochtem, auf 50° C. wieder abgekühltem Wasser durch Decantiren so lange ausgewaschen, bis das Waschwasser keine Chlorreaction mehr zeigt, und dann auf einem Colatorium gesammelt. Der abgetropften dicken Masse setzt man in einer tarirten Flasche 3 g Natronlauge [1]) von 15 Proc. mit einem Mal zu, rührt langsam um, bis vollständige Lösung erfolgt, fügt letzterer ein Gemisch aus 100 Thln. Zimmtwasser, 2 Thln. aromatischer Tinctur und 150 g Alkohol von 90 Proc. zu, und hierauf so viel Wasser, bis die Mischung 1000 g beträgt.

---

[1]) E. Dieterich empfiehlt zur Erhöhung der Haltbarkeit einen Zusatz von 5 g Natronlauge.

Der nach obiger Vorschrift bereitete Liquor bildet eine rothbraune, kaum alkalisch reagirende und kaum eisenartig schmeckende Flüssigkeit, welche im durchfallenden Licht vollkommen klar, im auffallenden Licht jedoch wenig trübe erscheint. Derselbe enthält nahezu 0,4 Proc. Eisen. Der unverdünnte Liquor scheidet auf Zusatz von viel Alkohol alles Eisenalbuminat ab, nach vorherigem Zusatz von 2 Thln. Wasser ruft dagegen Alkohol keine Fällung hervor. Chlornatrium scheidet ebenfalls das gelöste Eisenalbuminat ab; Einleiten von CO^2 bewirkt Zersetzung. Natrium- und Kaliumcarbonat, Natron- und Kalihydrat rufen nach kurzer Zeit ein Gelatiniren hervor, während ein Zusatz von Natriumbicarbonat und von Ammoniak keine Veränderung bewirkt. Auf Zusatz von Jodkalium tritt Zersetzung ein, ohne dass jedoch eine Abscheidung von Jod eintritt. Schwefelammonium ruft zunächst nur eine dunklere Färbung hervor. Säuren, in geringen Mengen zugesetzt, bewirken einen flockigen, in einem Ueberschuss des Fällungsmittels löslichen Niederschlag.

Prüfung. Die gute Beschaffenheit des *Liquor ferri albuminati* ergiebt sich durch das Aeussere, sowie durch folgende Merkmale: 5 ccm Liquor mit 5 ccm Carbolsäurelösung von 3 Proc. und fünf Tropfen Salpetersäure von 25 Proc. gemischt, liefern ein farbloses Filtrat, welches durch Silbernitratlösung nur schwach opalisirend getrübt wird: Chloride —. 40 ccm Liquor mit 0,5 ccm Normal-Salzsäure gemischt, liefern ein farbloses Filtrat: Eisensaccharat, Eisenoxychlorid etc. —. Der Trockensubstanzrückstand betrage etwa 4 Proc., der Eisengehalt fast 0,4 Proc. Fe. Zur Bestimmung des Eisengehaltes verdünne man in einem 100 ccm-Kolben 20 g *Liquor ferri albuminati* mit 20 ccm Wasser, füge 20 ccm Salzsäure von 25 Proc. zu und erwärme im Wasserbade, bis das ausgeschiedene Eisenalbuminat vollständig entfärbt ist. Nach dem Erkalten fülle man die Mischung bis zur Marke auf, filtrire, messe von dem Filtrat 50 ccm (= 10 g Liquor) ab, füge eine sehr geringe Menge Kaliumchlorat zu und dampfe auf etwa 5 ccm ein. Diese Lösung bringe man hierauf in einen Erlenmeyer'schen Kolben, spüle das Verdampfungsschälchen mit sehr wenig Wasser nach, füge 2 g Jodkalium zu, lasse die Mischung eine Stunde lang verschlossen stehen und titrire schliesslich das ausgeschiedene Jod mit $^1/_{10}$-Normal-Natriumthiosulfatlösung. Jedes hierzu verbrauchte Cubikcentimeter $^1/_{10}$-Normal-Natriumthiosulfatlösung entspricht 0,0056 g Fe (vergl. I. anorg. Theil, S. 809).

Der *Liquor ferri albuminati Drees.*, dessen Bereitungsweise geheim gehalten wird, entspricht in der Zusammensetzung und in seinen Eigenschaften im Wesentlichen dem obigen Liquor. Das Gleiche gilt von dem *Liquor ferri albuminati dialysat.*, dessen Darstellungsweise sich von obiger Vorschrift nur dadurch unterscheidet, dass die Eisenalbuminatlösung vor dem Zusatz des Zimmtwassers etc. noch so lange der Dialyse unterworfen wird, bis das den Dialysator umgebende Wasser nicht mehr alkalisch reagirt.

Ferrum albuminatum siccum lässt sich auch aus obigem, gut ausgewaschenem Eisenalbuminatniederschlag durch Auspressen, Ausstreichen in dünner Schicht auf Glasplatten und Trocknen bei 35 bis 40° C. gewinnen. Das trockene Albuminat bildet ein ockerfarbenes, geruch- und geschmackloses, neutral reagirendes Pulver mit einem Eisengehalt von etwa 20 Proc. 1 g davon, in einem Mörser mit 40 g Wasser angerieben, löst sich nach Zusatz von 0,4 g Natronlauge von 15 Proc. klar auf.

Zur Bestimmung des Eisengehaltes in *Ferrum albuminatum siccum* oder im Ferratin (s. unten) löse man 0,2 bis 1 g mit Hülfe von wenig Natronlauge in einem 100 ccm-Kolben auf und verfahre dann, wie unter *Liquor ferri albuminati* angegeben ist.

Als Ferratin oder Eisenalbuminsäure wird ein in der Leber vorkommendes Eisenalbuminat bezeichnet (Schmiedeberg). Zu dessen Darstellung wird gut abgewaschene Schweineleber mit Hülfe einer Fleischhackmaschine zerkleinert, die Masse mit der dreifachen Menge Wasser angerührt, nach einstündigem Stehen langsam zum Sieden erhitzt und alsdann 15 Minuten lang im Kochen erhalten. Nach dem Erkalten wird die Mischung filtrirt und der Rückstand mit Wasser so lange ausgewaschen, bis das Filtrat farblos ist und durch wenig Weinsäurelösung nicht mehr getrübt wird. Aus den vereinigten Filtraten wird hierauf das Ferratin durch vorsichtigen Zusatz von Weinsäurelösung ausgefällt, der Niederschlag durch Decantiren mit schwach weinsäurehaltigem Wasser ausgewaschen und schliesslich mit Alkohol, zunächst von 50 Proc., dann von 99 Proc., nachgespült. Das so erhaltene Ferratin wird alsdann nochmals in schwach ammoniakhaltigem Wasser gelöst, diese Lösung abermals durch Weinsäurezusatz ausgefällt, der Niederschlag ausgewaschen und bei mässiger Wärme getrocknet.

Das Ferratin bildet ein röthlichbraunes Pulver, welches unlöslich in Wasser, leicht löslich in schwach alkalihaltigem Wasser ist. Dasselbe enthält etwa 6 Proc. Eisen. Die ammoniakalische Lösung des Ferratins schwärzt sich durch Schwefelammonium nicht sofort, sondern erst nach einiger Zeit. Auch Ferrocyankalium ruft in der mit Salzsäure angesäuerten Lösung des Ferratins in verdünntem Ammoniak zunächst nur eine weisse Fällung hervor.

Zur Darstellung des künstlichen Ferratins werden nach Doehne und Schlotterbeck 40 g trockenen Eiweisses in 250 ccm Wasser gelöst, dieser Lösung 50 ccm Pottaschelösung von 5 Proc. zugefügt und die Mischung tüchtig geschüttelt. Die hierdurch gebildete gelbe, gelatinöse Masse wird nach einigen Minuten, zur Entfernung des Pottascheüberschusses, wiederholt mit kaltem Wasser gewaschen und dann durch Erhitzen im Wasserbade wieder verflüssigt. Nach höchstens siebenstündigem Erhitzen wird hierauf die Flüssigkeit heiss filtrirt, das Filtrat mit 1500 ccm Wasser versetzt und mit Salzsäure angesäuert. Der hierdurch erzeugte weisse, flockige Niederschlag wird alsdann durch Decantiren ausgewaschen, hierauf durch Schütteln mit wenig starkem Ammoniak wieder gelöst und diese Lösung mit so viel frisch bereiteter Lösung von *Ferri-kali-tartaricum* versetzt, dass auf 10 g angewendeten Eiweisses 1 g Eisensalz zur Reaction gelangt. Die auf diese Weise erhaltene rothbraune Flüssigkeit wird alsdann eine halbe Stunde lang zum Sieden erhitzt, nach dem Abkühlen filtrirt, mit Wasser stark verdünnt und die Eiseneiweissverbindung durch Ansäuern mit Essigsäure gefällt. Nach sorgfältigem Auswaschen ist der Niederschlag nochmals in wenig Ammoniak zu lösen, die filtrirte Lösung mit Salzsäure zu neutralisiren, das hierdurch erzeugte Präcipitat abermals auszuwaschen, bei mässiger Wärme zu trocknen und zu pulvern. Rothbraunes, in Wasser unlösliches, in alkalischen Flüssigkeiten lösliches, dem naturellen Ferratin ähnliches Pulver von etwa 8,5 Proc. Eisengehalt. Ueber die Ermittelung des Eisengehaltes siehe oben.

Ferratose, *Liquor Ferratini*, ist eine glycerin- und alkoholhaltige Lösung des Ferratins.

Quecksilberalbuminat, *Hydrargyrum albuminatum*, wird nach E. Dieterich dargestellt, indem man 100 g frischen Eiweisses zu Schnee schlägt, dann mit 500 g Wasser verdünnt und die wieder verflüssigte, colirte Masse unter Umrühren in eine Lösung von 10 g Quecksilberchlorid in 500 g Wasser einträgt. Den entstandenen Niederschlag wäscht man drei- bis viermal durch Decantiren mit Wasser aus, sammelt ihn hierauf auf einem Colatorium, streicht ihn in dünner Schicht auf Glasplatten und trocknet ihn bei Lichtabschluss bei 20 bis 25° C.

Das trockene Quecksilberalbuminat bildet eine amorphe Masse, die an Wasser kein Quecksilberchlorid abgiebt. Letzteres ist jedoch der Fall, wenn das Wasser Chlornatrium, Chlorammonium, Blutserum etc. enthält.

Liquor hydrargyri albuminati wird nach E. Dieterich bereitet, indem man 25 g frischen Eiweisses zu Schnee schlägt, letzteren sich wieder verflüssigen lässt und dann unter Umrühren eine Lösung von 5 g Quecksilberchlorid und 5 g Chlornatrium in 65 g Wasser zufügt. Diese Flüssigkeit ist vor Licht geschützt ein bis zwei Tage lang bei Seite zu stellen und dann zu filtriren. Vor dem Gebrauch ist sie nöthigenfalls noch mit Wasser zu verdünnen. Die so bereitete Flüssigkeit scheint nur eine eiweisshaltige Lösung von Quecksilberchlorid-Chlornatrium zu sein.

Formaldehyd-Eiweiss, Protogen. Neutrale Eiweisslösung wird mit neutralem Formaldehyd versetzt, die Mischung einige Zeit stehen gelassen, dann mit Wasser gekocht, bis der Formaldehydüberschuss verjagt ist, filtrirt und die Lösung zur gewünschten Consistenz, bezw. zur Trockne verdampft. Die vollständige Abwesenheit von Säuren ist zur Gewinnung eines wasserlöslichen Productes erforderlich. Amorphe, in Wasser lösliche Masse. Die wässerige Lösung wird durch Säuren gefällt, nicht jedoch durch Soda- und Ammoniaklösung. Alkohol scheidet einen Niederschlag aus, der sich in Wasser wieder löst (Bayer u. Comp.).

Tannalbin ist ein Eiweisstannat, welches im Magensaft schwer löslich ist und erst im Darm zur allmählichen Resorption gelangt (Knoll u. Comp.). Dasselbe soll durch Fällung von Eiweisslösung mit Gerbsäure und Erhitzen des ausgewaschenen Niederschlages auf 110 bis 120° C. erhalten werden. Das Tannalbin bildet ein bräunliches, geruch- und geschmackloses, in Wasser unlösliches Pulver, welches etwa 50 Proc. Gerbsäure enthält. Letztere wird beim Schütteln mit Wasser oder Alkohol allmählich abgegeben. Der Gehalt an Stickstoff beträgt 8 bis 8,5 Proc.

Zur Ermittelung der Widerstandsfähigkeit gegen den Magensaft werden 2 g Tannalbin mit 100 ccm Wasser von 40° C., 20 Tropfen Salzsäure von 25 Proc. und 0,25 g Pepsin vermischt und dann, ohne Umrühren, drei Stunden lang bei 40° C. bei Seite gestellt. Das Ungelöste wird hierauf auf einem gewogenen Filter gesammelt, mit kaltem Wasser ausgewaschen und nach dem Trocknen bei 100° C. gewogen. Das Gewicht desselben betrage nicht weniger als 1 g (Tambach).

Ichthalbin, Ichthyol-Eiweiss, wird von Knoll u. Comp. ähnlich wie das Tannalbin (s. oben) unter Benutzung von Ichthyol und Eiweisslösung dargestellt. Graubraunes, geruch- und geschmackloses, feines Pulver.

Halogen-Eiweiss. Das Eiereiweiss wird, ebenso wie die Eiweissstoffe im Allgemeinen, leicht von den Halogenen angegriffen, indem neben Halogenwasserstoff Halogensubstitutionsproducte gebildet werden. Die Halogenatome treten hierbei substituirend in einen, mit einer OH-Gruppe versehenen Benzolkern des Eiweissmolecüls ein. Die halogensubstituirten Albumine zeigen noch die Biuretreaction, nicht dagegen die Millon'sche Reaction.

Jodalbumin, Jodalbacid, wird erhalten, indem man wässerige Eiweisslösung mit Natriumbicarbonat im Ueberschuss versetzt und hierzu zerriebenes oder durch Jodkalium gelöstes Jod zufügt. Das Gemisch wird alsdann unter häufigem Umschütteln auf 50° C. erwärmt und demselben von Zeit zu Zeit Jod und Natriumbicarbonat zugesetzt. Sobald kein Jod mehr absorbirt wird, wird die Flüssigkeit filtrirt, nach dem Abkühlen mit Natronlauge und dann sofort mit Essigsäure im Ueberschuss versetzt. Der erhaltene Niederschlag wird hierauf abfiltrirt, in einer Porcellanschale auf dem Wasser-

bade getrocknet, wiederholt mit absolutem Alkohol in der Wärme extrahirt, dann mit Wasser ausgekocht und von Neuem getrocknet.

Das Jodeiweiss bildet ein gelbliches, geruch- und geschmackloses Pulver von 6 bis 7 Proc. Jodgehalt. Dasselbe ist unlöslich in Wasser und in absolutem Alkohol (Blum, Vaubel).

Bromalbumin, Bromalbacid mit einem Gehalt von 4 bis 5 Proc. Brom, und Chloralbumin, Chloralbacid mit einem Gehalt von 2 Proc. Chlor, lassen sich in einer ähnlichen Weise darstellen, wie das Jodalbumin.

Fluoralbumin mit einem Gehalte von 1,2 Proc. Fluor lässt sich durch Elektrolyse einer mit Fluorammonium versetzten Eiweisslösung gewinnen.

α-Eigon oder *Albumen jodatum* nennt C. Dieterich ein 20 Proc. Jod enthaltendes Eiweisspräparat. Dasselbe bildet ein hellbraunes, geruch- und geschmackloses, in Wasser unlösliches Pulver, aus dem durch Einwirkung von Aetzalkalien und von Säuren Jod abgespalten wird.

Die Bestimmung des Halogens in den Halogen-Eiweisspräparaten ist nach Carius (s. S. 15) auszuführen.

Jodoformogen ist von Knoll u. Comp. als ein 15 Proc. Jodoform enthaltendes Eiweisspräparat bezeichnet. Dasselbe wird erhalten, indem man Eiweisslösung und Jodoformlösung bei Gegenwart eines Eiweissfällungsmittels (z. B. Alkohol) zusammenbringt und den erhaltenen Niederschlag einige Stunden auf 120° C. erhitzt. Dasselbe bildet ein hellgelbes, fast geruchloses, in Wasser unlösliches, lockeres Pulver.

b) Das Serumalbumin (Bluteiweiss, Serin) findet sich gelöst in reichlicher Menge im Blut, ferner im Chylus, in der Lymphe, in Transsudaten und serösen Flüssigkeiten, im Colostrum, im pathologischen Harn (bei Nierenkrankheiten) etc. Es wird dargestellt aus Blutserum durch Verdünnen desselben mit dem 20fachen Volum Wasser, Ausfällen der Globuline durch Einleiten von Kohlensäure und Verdunsten des Filtrates unterhalb 50° C. Ob die Serumalbumine verschiedenen Ursprungs, bezw. von verschiedenen Thierarten identisch sind, ist zweifelhaft. Dieselben zeigen kleine Verschiedenheiten in der Zusammensetzung, in der Krystallisirbarkeit, in dem Drehungsvermögen und in dem Coagulationspunkte. Das Serumalbumin ist dem Eieralbumin sehr ähnlich. Es bildet eine gelbliche, amorphe, spröde Masse, welche sich in Wasser zu einer klaren, nicht fadenziehenden Flüssigkeit löst. Die wässerige Lösung desselben ist stärker linksdrehend als die des Eieralbumins. Durch Alkohol wird es daraus gefällt; der Niederschlag ist unmittelbar nach der Abscheidung in Wasser löslich, geht jedoch schon nach wenigen Minuten in den unlöslichen Zustand über. Durch Aether wird die Lösung des naturellen Serumalbumins nicht gefällt, wohl aber die des aschefreien. Durch Kohlensäure, gewöhnliche Phosphorsäure, verdünnte Mineralsäuren, Weinsäure, Neutralsalze der Alkalimetalle, sowie durch Magnesiumsulfat wird es in der Kälte nicht gefällt. Durch genügend concentrirte Mineralsäuren erfolgt alsbald Coagulation. Concentrirte Salzsäure scheidet aus der wässerigen Lösung einen im Ueberschusse des Fällungsmittels löslichen Niederschlag ab. Durch Gerbsäure (bei Gegenwart einer freien Mineralsäure), durch Metaphosphorsäure, Phosphomolybdänsäure, Phosphowolframsäure, Essigsäure und Ferrocyankalium, Quecksilberjodid-Jodkalium, Wismuthjodid-Jodkalium, sowie durch die meisten Metallsalze wird die Lösung des Serumalbumins gefällt. Es coagulirt je nach dem Ursprunge bei 64 bis 72° C.

Krystallisirtes Serumalbumin wird nach Krieger und Gürber erhalten, indem man das Serum vom Pferde mit einem gleichen Volum kalt gesättigter Ammoniumsulfatlösung versetzt, dem Filtrate so viel $^1/_5$-Normal-Schwefelsäure zufügt, bis eben eine schwache Trübung auftritt und die

Flüssigkeit dann 24 Stunden stehen lässt. Der ausgeschiedene krystallinische Niederschlag ist hierauf zu sammeln, in kaltem Wasser zu lösen und die Lösung von Neuem in obiger Weise zu behandeln. Kleine, prismatische Krystalle. Durch Einwirkung von Jod lässt sich aus dem krystallisirten Serumalbumin ein Jod-Serumalbumin mit einem Gehalte von 12 Proc. Jod erhalten (vergl. S. 1783).

Das Eiereiweiss und besonders das Serumeiweiss finden wegen ihrer Eigenschaft, beim Erhitzen zu gerinnen, zum Klären von Flüssigkeiten, namentlich in den Zuckerraffinerien, Verwendung. Das Serumalbumin wird im Grossen bereitet, indem man geronnenes Blut in kleine Würfel schneidet, diese auf feinen Sieben ausbreitet und das ablaufende Blutserum in flachen Gefässen bei 30 bis 40° C. eintrocknet. Das Serumalbumin dient auch in der Kattundruckerei zum Befestigen unlöslicher Farben auf der Faser.

Nachweis des Albumins im Harn.

Der Harn Gesunder enthält nur so geringe Spuren von Eiweiss, dass dieselben durch die üblichen Eiweissreagentien nicht nachgewiesen werden können; in erheblicherer, jedoch selten 1 Proc. übersteigender Menge findet es sich im pathologischen Harn, besonders bei Nierenaffectionen. Nach Senator sind in jedem eiweisshaltigen Harn zwei verschiedene Arten von Eiweissstoffen enthalten, das Serumalbumin und das Paraglobulin (Paraalbumin, s. unten), welche jedoch bei den qualitativen und quantitativen Eiweissreactionen gewöhnlich gemeinsam zum Nachweis gelangen.

Um einen Harn überhaupt auf einen Gehalt an Eiweiss zu prüfen, und zwar wie es gewöhnlich geschieht, ohne auf das Paraglobulin, welches sich bei den üblichen Reactionen ebenso wie das Serumalbumin verhält, Rücksicht zu nehmen, erhitze man 10 bis 15 ccm des zu prüfenden, vollständig klaren, nöthigenfalls zuvor filtrirten Harns in einem Reagensglase zum Kochen und füge hierauf 10 bis 15 Tropfen oder so viel reiner Salpetersäure von 25 Proc. zu, dass die Flüssigkeit stark sauer reagirt. Die Anwesenheit von Eiweiss giebt sich durch die Abscheidung eines weissen, flockigen Niederschlages, bei sehr geringen Mengen zunächst durch eine Trübung und erst nach längerem Stehen durch eine geringe Menge eines Niederschlages zu erkennen. Fügt man zu dem zum Kochen erhitzten Harn an Stelle von Salpetersäure die gleiche Menge Millon'sches Reagens (s. S. 1776), so färben sich die ausgeschiedenen Eiweissflocken roth.

Die Salpetersäurereaction auf Eiweiss kann auch in der Weise ausgeführt werden, dass man 10 ccm des klaren Harns auf 5 ccm Salpetersäure von 25 Proc. schichtet (Heller). Bei Gegenwart von Eiweiss zeigt sich sofort oder nach kurzer Zeit an der Berührungsfläche eine weissliche, flockige Zone.

Empfindlicher als die Coagulation durch Salpetersäure ist der Nachweis des Eiweisses durch Fällung mittelst Ferrocyankalium in essigsaurer Lösung (Boedecker). Zu diesem Zweck versetzt man 10 bis 15 ccm filtrirten Harns mit verdünnter Essigsäure bis zur stark sauren Reaction und fügt alsdann einige Tropfen Ferrocyankaliumlösung (1 : 20) zu. Bei Gegenwart von Eiweiss scheidet sich ohne jede Erwärmung ein gelblichweisser, feinflockiger Niederschlag ab. Eine Lösung mit einem Gehalt von 0,000006 Proc. Albumin liefert noch eine feinflockige Ausscheidung. Tritt auf Zusatz von Essigsäure allein schon eine Trübung ein, die auch auf weiteren Zusatz nicht wieder verschwindet (Harnmucin, vergl. S. 819), so filtrire man den mit Essigsäure versetzten Harn nochmals und füge erst dann tropfenweise die Ferrocyankaliumlösung zu.

Fügt man ferner zu einer Probe des zu prüfenden, klaren Harns die

frisch bereitete Lösung eines Stückchens Metaphosphorsäure oder direct etwas Metaphosphorsäure, so findet ebenfalls ohne Erwärmung eine mehr oder minder reichliche Ausscheidung von coagulirtem Eiweiss in Gestalt eines flockigen, weissen Niederschlages oder einer weisslichen Trübung statt (Grigg, Hindenlang). Das Eiweiss ist der einzige pathologische Bestandtheil des Harns, welcher durch Metaphosphorsäure gefällt wird und sich durch eine entstehende Trübung kennzeichnet.

In dem mit Essigsäure angesäuerten Harn kann das Eiweiss auch durch Zusatz von etwas Gerbsäurelösung: Abscheidung graubrauner Flocken —; oder durch Zusatz eines gleichen Volums gesättigter Chlornatrium- oder Natriumsulfatlösung: Abscheidung weisser Flocken — nachgewiesen werden [1]). Auch durch Zusatz von kalt gesättigter, wässeriger Pikrinsäurelösung kann Eiweiss im Harn durch die eintretende Abscheidung gelber Flocken nachgewiesen werden. Pepton wird zwar durch Pikrinsäure auch gefällt, jedoch sind einestheils die Mengen desselben im Harn zu gering, um durch Pikrinsäure nachgewiesen zu werden, anderentheils lassen sich Peptonfällungen durch Erhitzen und durch Zusatz eines Tropfens Salpetersäure wieder in Lösung bringen.

Um die gesammte Eiweissmenge des Harns quantitativ zu bestimmen, bringe man je nach dem grösseren oder geringeren Eiweissgehalt 20 bis 100 ccm des zu prüfenden, zuvor filtrirten Harns in ein Becherglas, erwärme im Wasserbade und setze tropfenweise so viel Essigsäure von etwa 2 Proc. unter Umrühren zu, dass das Eiweiss sich grobflockig abscheidet und die darüber stehende Flüssigkeit sich vollständig klärt. Hat man bei grossem Eiweissgehalt nur 20 oder 50 ccm Harn abgemessen, so sind dieselben vor dem Erwärmen zu 100 ccm zu verdünnen; die Bestimmung gelingt am besten, wenn nur 0,2 bis 0,3 g Albumin vorhanden sind. Das ausgeschiedene Eiweiss wird auf einem gewogenen Filter gesammelt, mit heissem Wasser sorgfältig ausgewaschen und bei 100° C. bis zum constanten Gewicht getrocknet. Bei genauen Bestimmungen ist das derartig gewogene Eiweiss noch zu veraschen und die Asche von dem ursprünglich ermittelten Gewicht abzuziehen. Das Ansäuern des Harns darf zur quantitativen Eiweissbestimmung nur mittelst einer sehr kleinen Menge von Essigsäure geschehen, da ein Ueberschuss davon lösend auf das abgeschiedene Eiweiss einwirkt.

Zur approximativen Bestimmung des Eiweisses im Harn dient häufig das Verfahren von Esbach. Dasselbe besteht darin, dass man in ein besonders graduirtes Röhrchen den sauer reagirenden, bezüglich mit Essigsäure angesäuerten Harn bis zu einer bestimmten Marke giesst, dann bis zu einer zweiten Marke die Lösung des Reagens (2 g Citronensäure, 1 g Pikrinsäure in 100 ccm Wasser gelöst) zufügt, die Mischung vorsichtig umschüttelt und dann 24 Stunden stehen lässt. Nach dieser Zeit wird dann die Höhe des gebildeten Niederschlages an der Graduirung des Röhrchens abgelesen.

---

[1]) Das Pavy'sche Eiweissreagens besteht je aus Täfelchen von Citronensäure und Ferrocyankalium; das Stütz-Fürbringer'sche aus Gelatinekapseln, welche Quecksilberchlorid, Chlornatrium und Citronensäure enthalten. Das Eiweissreagenspapier besteht aus dickem Filtrirpapier, welches mit Citronensäure (I) und mit Quecksilberjodid-Jodkalium (II) imprägnirt ist. Beim Gebrauch wird erst I, dann II dem zu prüfenden Harn direct zugesetzt.

Das Spiegler'sche Eiweissreagens, welches sich durch grosse Empfindlichkeit auszeichnet, besteht aus einer Lösung von 8 Thln. Quecksilberchlorid, 4 Thln. Weinsäure und 20 Thln. Glycerin in 200 Thln. Wasser. Der zu prüfende Harn ist auf dieses Reagens zu schichten: eintretende weisse Zone.

Die abgelesene Zahl soll dann direct die Menge Eiweiss in 1000 Thln. Harn angeben.

Die Zu- oder Abnahme des Eiweissgehaltes eines Harns kann in relativen Werthen annähernd auch durch Vergleich des Volums der Niederschläge ermittelt werden, welche in gleichen Mengen des Harns unter gleichen Versuchsbedingungen erzeugt werden. Zu diesem Zweck säuert man je 10 bis 20 ccm der zu prüfenden Harne in graduirten, gleich weiten Reagensgläsern mit gleich viel Essigsäure an, fügt gleiche, zur Ausfällung ausreichende Mengen von Ferrocyankaliumlösung zu, lässt die Mischungen 12 bis 24 Stunden stehen und liest das Volum des entstandenen Niederschlages an der Graduirung ab.

Eine genaue Bestimmung des Eiweissgehaltes eines Harns kann in absoluten Werthen nur auf gewichtsanalytischem Wege ausgeführt werden.

Um das Paraglobulin (Serumglobulin), welches sich fast immer nur als ein Begleiter des Serumalbumins im Harn findet, qualitativ nachzuweisen, verdünnt man den Harn nach der Filtration mit etwa dem sechsfachen Volum Wasser (bis zum specif. Gewicht 1,002 bis 1,003) und leitet alsdann ein bis zwei Stunden lang einen langsamen Strom von gewaschenem Kohlensäureanhydrid durch die Flüssigkeit. Eine feinflockige, weisse Fällung, anfänglich nur als Trübung erscheinend und sich meist erst nach 12- bis 24stündigem Stehen als Niederschlag absetzend, zeigt die Gegenwart von Paraglobulin an (Lehmann). Das gleichzeitig vorhandene Serumalbumin wird durch Kohlensäure nicht gefällt, dasselbe kann daher, nach Abscheidung des Paraglobulins, in der filtrirten Flüssigkeit durch vorstehende Reactionen nachgewiesen werden. Unter Umständen scheidet sich das Paraglobulin schon bei der Verdünnung des Harns aus. Durch Verdünnung, bezüglich durch Einleiten von Kohlensäureanhydrid kann jedoch nur ein Theil des in dem Harn enthaltenen Paraglobulins abgeschieden werden, die Gesammtmenge desselben wird gefällt durch Sättigung des betreffenden Harns mit Magnesiumsulfat. Zu diesem Zweck wird in den zu prüfenden Harn so viel fein gepulverten Magnesiumsulfates eingetragen, dass sich auch bei längerer Berührung mit dem Harn nichts mehr auflöst (Hammarsten). Alkalisch reagirende Harne sind zuvor mit Essigsäure sehr schwach anzusäuern. Die Anwesenheit von Paraglobulin macht sich durch die Abscheidung eines weissen, flockigen Niederschlages bemerkbar. Serumalbumin wird unter diesen Bedingungen nicht gefällt, dasselbe kann daher in dem Filtrate durch die üblichen Eiweissreactionen weiter nachgewiesen werden.

Das aus dem Harn abgeschiedene Paraglobulin ist von milchweisser, feinflockiger Beschaffenheit. Es löst sich in Kochsalzlösung von 5 bis 10 Proc., in Salzsäure von 1 Proc., sowie in concentrirter Essigsäure. Aus der Kochsalzlösung scheidet es sich beim Erwärmen vollständig wieder ab. In gesättigter Magnesiumsulfatlösung ist es unlöslich. Das Paraglobulin des Harns ist mit dem des Blutplasmas (s. dort) identisch.

Um das Paraglobulin quantitativ zu bestimmen, sättigt man, je nach dem anscheinend grösseren oder geringeren Eiweissgehalt, 25 bis 100 ccm Harn vollständig mit Magnesiumsulfat. Der betreffende Harn muss schwach saure Reaction besitzen; alkalische Harne sind daher mit Essigsäure schwach anzusäuern. Eiweissreiche Harne sind vor der Sättigung mit Wasser auf 100 ccm zu verdünnen. Man trägt in den Harn mehr Magnesiumsulfat in fein gepulvertem Zustande ein (auf 100 ccm etwa 80 g), als er zu lösen vermag, und rührt die Mischung wiederholt sanft um. Nimmt nach 24 Stunden die Menge des ungelöst gebliebenen Magnesiumsulfats nicht mehr ab, so bringt man die Flüssigkeit mit den Paraglobulinflocken auf ein ge-

wogenes Filter, rührt alsdann das zurückbleibende Salz wiederholt mit gesättigter Bittersalzlösung an und bringt auch diese Flüssigkeiten nach jedesmaligem Absetzen auf das Filter. Letzteres wird sammt dem Niederschlag so lange mit gesättigter Bittersalzlösung ausgewaschen, bis das Filtrat weder beim Erhitzen für sich, noch nach Zusatz von etwas Salpetersäure mehr getrübt wird. Hierauf wird das Paraglobulin durch mehrstündiges Trocknen bei 110° C. in den unlöslichen Zustand übergeführt, sodann durch Auswaschen mit heissem Wasser von Magnesiumsulfat vollständig befreit und abermals bei 100 bis 110° C. bis zum constanten Gewicht getrocknet. Von dem Gewichte des Paraglobulins, welches auf diese Weise ermittelt ist, ist noch das Gewicht der Asche, welche nach dem Einäschern zurückbleibt, in Abzug zu bringen. Führt man neben der Bestimmung des Paraglobulins noch eine solche des Gesammteiweisses (s. oben) aus, so ergiebt sich der Gehalt an Serumalbumin naturgemäss aus der Differenz der bei beiden Bestimmungen ermittelten Werthe.

In Beziehung zu dem Serumalbumin scheint das Paraalbumin und die sogenannten Albumosen zu stehen.

Das Paraalbumin (Metalbumin, Pseudomucin) bedingt die schleimige, fadenziehende Beschaffenheit der Flüssigkeit der Ovarialcysten (Scherer). Es kann sich dasselbe auch in Ascitesflüssigkeit und in anderen Cysten finden. Verdünnt man letztere stark mit Wasser, so tritt durch Einleiten von Kohlensäureanhydrid oder durch Zusatz von Essigsäure eine flockige Fällung ein, welche sich in überschüssiger Säure und in Aetzalkalien leicht wieder löst. Die Fällbarkeit des Paraalbumins durch Kohlensäureanhydrid hat zu einer Verwechslung desselben mit dem Paraglobulin und zu der irrthümlichen Annahme geführt, dass das Paraalbumin im Harn vorkomme. Durch Alkohol wird das Paraalbumin gefällt, der Niederschlag löst sich jedoch in Wasser von 35° C. wieder zu einer schleimigen Flüssigkeit.

Für das Paraalbumin charakteristisch ist 1. sein Verhalten beim Kochen unter Zusatz von Essigsäure anzusehen. Während es beim Serumalbumin leicht gelingt, den Zusatz von Essigsäure so zu treffen, dass beim Aufkochen sich alles Albumin in groben Flocken abscheidet und die Flüssigkeit klar wird, gelingt dies beim Paraalbumin nicht; man mag den Säurezusatz wählen, wie man will, die Flüssigkeit bleibt immer milchig trübe. Diese Reaction kann auch derartig ausgeführt werden, dass man die zu prüfende verdünnte Flüssigkeit mit einigen Tropfen Rosolsäurelösung versetzt, zum Kochen erhitzt und dann sehr verdünnte Schwefelsäure tropfenweise zufügt, bis die Rothfärbung, nach nochmaligem Aufkochen, verschwunden ist. Seröse Flüssigkeiten geben hierbei stets klare, Paraalbumin enthaltende stets trübe Filtrate. 2. In paraalbuminhaltigen Flüssigkeiten bildet sich Zucker (Reduction Fehling'scher Lösung nach Uebersättigung mit Natronlauge), wenn dieselben mit verdünnter Salzsäure (es genügt schon 0,1 Proc. HCl) im Wasserbade erwärmt werden.

Die „Albumosen“ (Propeptone, Hemialbumosen) entstehen als eines der ersten Umwandlungsproducte bei der Einwirkung von Pepsin oder Pankreas auf Eiweisskörper, sowie auch bei der Einwirkung von Säuren und überhitztem Wasser auf Eiweissstoffe (s. Pepton). Sie bilden eine amorphe, linksdrehende, nicht diffundirbare Masse, welche wenig in kaltem, leicht in heissem Wasser löslich ist. Beim Erkalten scheidet die in der Wärme bereitete Lösung einen Niederschlag ab; unter Umständen erstarrt die Lösung auch zu einer Gallerte. In Alkohol und in Neutralsalzlösungen sind sie unlöslich, löslich dagegen in verdünnten Säuren und Alkalien. Concentrirte Salpetersäure oder Salzsäure fällen sie in der Kälte, der Niederschlag löst

sich aber in einem geringen Ueberschuss des Fällungsmittels wieder auf. Vom Pepton unterscheiden sich die Albumosen durch die sehr langsame oder ganz mangelnde Dialysirbarkeit, ferner durch die Fällbarkeit durch Chlornatrium, sowie durch Chlornatrium und Essigsäure bei Temperaturen weit über 70° C. Nach Kühne und Chittenden sind die Albumosen keine einheitlichen Körper, sondern setzen sich aus vier Albumosen zusammen: Protalbumose, Heteroalbumose, Dysalbumose und Deuteroalbumose, welche sich besonders in der Fällbarkeit durch Salzlösungen unterscheiden.

Den „Albumosen" steht die Harnalbumose nahe, welche sich bei multipler Sarcomatose des Rückenmarkes im Harn vorfindet. Zum Nachweis der Harnalbumose im Harn sättigt man denselben mit Chlornatrium, versetzt ihn mit wenig Essigsäure, erhitzt zum Kochen und filtrirt heiss. Serumalbumin und Paraglobulin bleiben vollständig ungelöst, während Harnalbumose in Lösung geht und sich aus dem Filtrate beim Erkalten in Flocken abscheidet. Zur weiteren Charakterisirung sammele man den Niederschlag, presse ihn, löse ihn in wenig Wasser und prüfe die Lösung mit Salpetersäure und mit Essigsäure und Ferrocyankalium (s. S. 1785). Durch letzteres Reagens entsteht ein reichlicher Niederschlag, der sich jedoch in der Wärme wieder auflöst. Auch Essigsäure und Tannin, Pikrinsäure und Metaphosphorsäure können zum weiteren Nachweis der Harnalbumose verwendet werden.

c) Milchalbumin (Lactalbumin) ist ein dem Serumalbumin sehr ähnlicher, in der Milch in geringer Menge enthaltener Eiweisskörper, dessen Lösung jedoch schwächer linksdrehend ist als die des Serumalbumins. Das Milchalbumin coagulirt, je nach der Concentration und dem Salzgehalt, bei 67 bis 72° C. (Wichmann).

d) Pflanzenalbumin, welches nach den älteren Angaben in allen Pflanzensäften, jedoch meist nur in sehr geringer Menge, vorhanden ist, ist bisher nicht rein dargestellt und daher nur noch wenig untersucht worden. In seiner Zusammensetzung (es enthält nur etwas weniger Schwefel) und in seinen Eigenschaften soll es im Wesentlichen dem Eieralbumin entsprechen.

2. **Nucleoalbumine** oder **Caseïne** sind ebenfalls in mehreren Modificationen bekannt; zu denselben zählen Milchcaseïn und Pflanzencaseïn. Die Nucleoalbumine unterscheiden sich von den eigentlichen Albuminen (siehe S. 1778) zunächst durch das Verhalten gegen das Labferment, welches auf letztere ohne Einwirkung ist. Sie sind ferner phosphorhaltig und liefern bei der Pepsinverdauung Para- oder Pseudonucleïne. Diese Pseudonucleïne sind phosphorhaltige, amorphe, in Wasser und in sehr verdünnten Säuren unlösliche, in verdünnten Alkalien leicht lösliche Stoffe, welche die Reactionen der Eiweisskörper geben. Beim Kochen mit Säuren liefern die Pseudonucleïne, zum Unterschied von den eigentlichen Nucleïnen (s. dort), als Spaltungsproducte keine Xanthinbasen und keine Nucleïnsäure (Kossel, Hammarsten).

a) Milchcaseïn ist der wichtigste Eiweisskörper der Milch der Säugethiere, und zwar ist es darin in Gestalt einer Calciumverbindung, als Calciumalbuminat, gelöst. Ob das Caseïn auch im Eidotter, im Blute, in der Krystalllinse etc. vorkommt, ist zweifelhaft. Um es darzustellen, versetzt man stark mit Wasser verdünnte, abgerahmte Milch mit verdünnter Essigsäure, wäscht den entstandenen Niederschlag mit Wasser, Alkohol und Aether aus, löst ihn alsdann in verdünnter Natronlauge oder in Ammoniak, unter Vermeidung alkalischer Reaction, fällt das Caseïn abermals mit Essigsäure aus und wäscht es von Neuem mit Wasser, Alkohol und Aether.

Das durch Fällung erhaltene Caseïn bildet eine weisse, flockige Masse, welche nach dem Trocknen eine gelbliche Farbe und eine brüchige, durch-

scheinende Beschaffenheit annimmt. Das Caseïn ist nach Hoppe-Seiler und Hammarsten ein einheitlicher Körper, dagegen ist es zweifelhaft, ob die Caseïne der Milch verschiedener Thiere identisch sind. Das alkalifreie Caseïn ist unlöslich in Wasser und in Kochsalzlösung, jedoch wird es leicht, besonders im frisch gefällten Zustande, von Wasser gelöst, dem wenig Salzsäure oder Aetzkali zugesetzt ist. Aus letzteren Lösungen wird es bei genauer Neutralisation als eine flockige, faserige Masse wieder abgeschieden; Alkaliphosphate verhindern jedoch die Abscheidung. Die alkalische Lösung des Caseïns wird, ebenso wenig wie die Milch selbst, durch Kochen coagulirt; nur an der Oberfläche scheidet sich eine Haut von coagulirtem Caseïn ab. Durch verdünnte Säuren, sowie durch Berührung mit der inneren Schleimhaut des Kälbermagens oder der daraus dargestellten Labflüssigkeit [besonders bei mässiger Wärme (50 bis 60° C.)] wird das Caseïn aus der Milch und aus seiner alkalischen Lösung abgeschieden. Mechanisch, durch Oberflächenattraction, wird das Caseïn abgeschieden, wenn man dessen Lösung mit viel gebranntem Thon oder mit Thierkohle schüttelt oder durch poröse Thonplatten filtrirt. Auch durch Chlornatrium oder durch Magnesiumsulfat wird das Caseïn aus seinen Lösungen, bei vollständiger Sättigung derselben mit diesen Salzen, ausgeschieden.

Das durch Lab gefällte, mit Fett gemischte Caseïn liefert den Käse, die davon abfiltrirte Flüssigkeit die sogenannten süssen Molken. Die coagulirende Wirkung des Labfermentes ist bisher nicht in genügender Weise erklärt worden. Aus kalksalzfreien Lösungen wird das Caseïn durch das Labferment nicht direct ausgeschieden; diese Ausscheidung tritt erst ein auf Zusatz von Kalksalzen, bezüglich bei Gegenwart derselben. Unter letzteren Bedingungen wird das Caseïn in das in Wasser schwer lösliche Paracaseïn, Paracaseïncalcium (Käse) übergeführt; gleichzeitig entsteht in geringer Menge ein in Wasser leicht löslicher, der „Hemialbumose" ähnlicher Körper (Hammarsten). Das durch Lab coagulirte Caseïn scheint eine andere Beschaffenheit zu haben, als das durch Säuren abgeschiedene. Giesst man alkalische Caseïnlösung in überschüssige concentrirte Mineralsäuren, so scheidet sich Acidcaseïn, eine Verbindung des Caseïns mit Säuren, in Flocken ab, welche in reinem Wasser löslich sind.

Caseïn-Natrium wird in wasserlöslicher Form erhalten, wenn frisch gefälltes, gut ausgewaschenes Caseïn mit so viel Natronlauge zusammengebracht wird, bis Phenolphtaleïnlösung geröthet wird. Durch Eindampfen dieser Lösung im Vacuum resultirt eine gelbbraune Masse, welche zerrieben ein weissliches, geruch- und geschmackloses, in kaltem Wasser aufquellendes, in heissem Wasser sich lösendes Pulver bildet, welches unter der Bezeichnung „Nutrose" als Nahrungsmittel empfohlen wird (Höchster Farbwerke). Die entsprechende Ammoniumverbindung wird als „Eucasin" als Nahrungsmittel in den Handel gebracht (Majert, Ebers).

Sanatogen ist ein Caseïnpräparat, in welchem das Caseïn durch Glycerinsphosphorsäure und verdünnte Natronlauge in Lösung gebracht ist (Treupel, Vis); weisses, in dem Verhalten dem Caseïn-Natrium ähnliches Pulver von schwachem Geruch und Geschmack. Das Kaseon oder Plasmon besteht aus Caseïn-Natrium (s. oben), welches durch Einwirkung von Caseïn auf Natriumbicarbonat dargestellt wird (Siebold); gelbliches, griesartiges Pulver. Sanose ist ein aus 8 Thln. Caseïn und 2 Thln. Albumose bestehendes weisses Pulver, welches beim Vermischen mit Wasser eine milchartige Flüssigkeit liefert (Schering). Eulactol soll ein aus Milch, Pflanzeneiweiss und Kohlehydraten bereitetes Nährpräparat sein.

Caseïn-Silber (Argonin), nach Liebrecht durch Wechselwirkung von Caseïnnatrium mit Silbernitrat, unter Zusatz von Alkohol, dargestellt, bildet ein weisses, in kaltem Wasser kaum lösliches Pulver, welches als Antisepticum zum äusserlichen Gebrauche empfohlen wird. Um dasselbe zu lösen, lässt man es zunächst mit Wasser so lange in Berührung, bis es vollständig benetzt ist, und erwärmt die Mischung dann im Wasserbade. Auf diese Weise resultirt ein dickflüssiges, schwach grau gefärbtes Liquidum von neutraler oder schwach alkalischer Reaction. Chlornatrium und Kaliumchromat rufen in der wässerigen Argoninlösung keine Fällung hervor; Schwefelammonium färbt dieselbe schwarz, ohne dass jedoch ein Niederschlag eintritt. Fügt man zu 2 ccm der wässerigen Argoninlösung (1 : 20) einen Tropfen Essigsäure von 30 Proc., so scheidet sich ein weisser, faseriger Niederschlag aus, der jedoch auf weiteren Zusatz von Essigsäure wieder in Lösung geht.

Zur Bestimmung des Silbergehaltes (4,2 Proc.) verasche man 1 g Argonin in einem Porcellantiegel, löse den Rückstand in Salpetersäure und bestimme in der filtrirten, mit Wasser verdünnten Lösung das Silber durch Titration mit $^1/_{10}$-Normal-Rhodanammoniumlösung (vergl. I. anorgan. Theil, S. 1036).

Als Argonin-L bezeichnen die Höchster Farbwerke ein in kaltem Wasser lösliches Caseïn-Silber.

Protargol ist ein 8,3 Proc. Silber enthaltendes Silber-Eiweisspräparat, welches sich leicht in kaltem Wasser löst, wenn es damit zunächst angefeuchtet und dann unter Umrühren damit gemischt wird. In seinem Verhalten ist es dem Argonin ähnlich. Feines, gelbes Pulver (Bayer u. Comp.).

Protalbin-Silber, Largin, bildet ein weissgraues, in Wasser 1 : 10 lösliches Pulver. Dasselbe soll die Silberverbindung eines pflanzlichen Eiweissstoffes sein (E. Merck). Silbergehalt 11,1 Proc.

Jod-Caseïn lässt sich mit einem Gehalt von 6 bis 7 Proc. Jod in einer ähnlichen Weise darstellen, wie das Jod-Albumin (s. S. 1783).

Caseïn-Eisen, *Ferrum caseïnatum.* 1 Thl. frisch gefällten, gereinigten Caseïns (s. oben) wird mit 1 Thl. Calciumcarbonat und 100 Thln. Wasser digerirt, die entstandene Lösung von Caseïn-Calcium filtrirt und mit einem geringen Ueberschuss von Ferrolactatlösung (1 Proc.) gefällt. Der Niederschlag ist hierauf zu sammeln, auszuwaschen und bei mässiger Wärme zu trocknen, wobei die ursprünglich weisse Farbe in Röthlich übergeht. Geruch- und geschmackloses Pulver, unlöslich in Wasser, löslich in verdünnter Sodalösung und in Ammoniak. Der Eisengehalt (Fe) beträgt 3,6 Proc. (Dawydow).

Caseïn-Quecksilber, durch Fällung von Caseïnnatriumlösung mit Quecksilberchlorid und Alkohol darstellbar. Weisses, in Wasser unlösliches Pulver. Auf Zusatz von wenig Ammoniak oder Natriumbicarbonat löst es sich in warmem Wasser zu einer Flüssigkeit, die durch Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium nicht gefällt wird (Höchster Farbwerke).

b) Pflanzencaseïn (Legumin) findet sich als Reservenahrung in Gestalt von Alkalialbuminat in den Samen der Hülsenfrüchte und vieler anderer Pflanzen (Liebig, Ritthausen). Um es darzustellen, werden zerriebene, von den Schalen befreite Bohnen, Erbsen, Linsen, Lupinen oder Wicken mit Wasser bei 4 bis 8° C. extrahirt, der Auszug wird durch Decantiren geklärt und mit Essigsäure gefällt. Der Niederschlag wird alsdann gesammelt, mit 40- bis 50procentigem Alkohol übergossen und die hierdurch brüchig gewordene Masse noch mit Alkohol und Aether gewaschen. Das Legumin bildet frisch gefällt ein flockiges Gerinnsel, welches zu einer amorphen, leicht

zerreiblichen Masse eintrocknet. In kaltem und warmem Wasser löst es sich nur in geringer Menge, leicht wird es dagegen von sehr verdünnter Aetzkalilösung und von nicht zu verdünnter Essigsäure gelöst. Die rohe ursprüngliche Lösung des Legumins gerinnt nicht beim Kochen, sondern bildet ebenso wie die Milch nur an der Oberfläche eine Haut. Durch verdünnte Säuren und durch Lab wird sie coagulirt.

Dem Legumin sehr ähnlich ist das Conglutin, das Alkalialbuminat der süssen und der bitteren Mandeln, der Kerne des Steinobstes und der Lupinen (Ritthausen). Auch das Glutencaseïn, welches sich, gemengt mit anderen Proteïnstoffen, in den Samen der Getreidearten und den daraus dargestellten Mehlen findet, stimmt im Wesentlichen in seinen Eigenschaften mit denen des Legumins überein (vergl. Pflanzenfibrin).

Mutase wird ein aus Leguminosenmehl dargestelltes, 58 Proc. Eiweiss enthaltendes Präparat genannt (Weiler-Ter Meer).

3. **Fibrine**, werden als Blut-, Muskel- und Pflanzenfibrine unterschieden.

a) Blutfibrin (Blutfaserstoff) ist nur im unlöslichen Zustande näher bekannt. Es scheidet sich bei der freiwilligen Gerinnung von Lymphe, Transsudaten, sowie aus dem Blute (s. dort) aus, sobald letzteres den lebenden Organismus verlässt. In dem circulirenden Blut ist dasselbe nicht enthalten, sondern es wird erst gebildet durch Einwirkung zweier, im lebenden Blut und in anderen thierischen Flüssigkeiten in Lösung enthaltener Eiweisskörper, der fibrinogenen und der fibrinoplastischen Substanz, auf einander. Diese Umwandlung der fibrinogenen Substanz in Fibrin durch die fibrinoplastische Substanz unter Mitwirkung eines besonderen Fermentes, des Fibrinfermentes oder des Thrombins, vollzieht sich, wenn das Blut aus dem lebenden Organismus austritt (Al. Schmidt). Nach Hammarsten ist die Fibrinbildung nur auf eine Umwandlung des Fibrinogens unter dem Einflusse des Fibrinfermentes zurückzuführen, ein Vorgang, der eher Aehnlichkeit mit der Gerinnung der Eiweissstoffe durch Hitze, als mit einer hydrolytischen Spaltung zeigt. Ob letztere hierbei überhaupt eintritt (Schmiedeberg):

$$\underset{\text{Fibrinogen}}{2\,C^{111}H^{168}N^{30}SO^{35}} + H^2O = \underset{\text{Fibrin}}{C^{108}H^{162}N^{30}SO^{34}} + \underset{\text{Fibringlobulin,}}{C^{114}H^{176}N^{30}SO^{37}}$$

ist noch zweifelhaft.

Die Abscheidung des Fibrins aus dem Blut wird verhindert, wenn man dasselbe direct aus der Ader in eine concentrirte Lösung von Natriumsulfat, Magnesiumsulfat, Chlornatrium oder in so viel Kaliumoxalatlösung fliessen lässt, dass das Gemisch 0,1 Proc. Kaliumoxalat enthält, oder wenn man die Temperatur des Blutes rasch auf 0^0 erniedrigt. Beim ruhigen Stehen derartiger Lösungen bei 0^0 scheiden sich die Blutkörperchen allmählich als ein rother Absatz aus, während sich über ihnen eine klare, gelb gefärbte Flüssigkeit, das Blutplasma, befindet. Allmählich gesteht diese Flüssigkeit zu einer fast farblosen, durchsichtigen Gallerte, welche sich beim Auswaschen mit Wasser in eine faserige Fibrinmasse verwandelt. Die Plasmaflüssigkeit scheidet sofort Fibrin aus, sobald sie mit Wasser verdünnt, stark umgerührt oder gelinde erwärmt wird. Auch durch Zusammenbringen einer Auflösung der fibrinogenen und der fibrinoplastischen Substanz in Chlornatriumlösung wird Fibrin gebildet und als solches ausgeschieden. Die Gerinnung des Blutes wird auch durch Blutegelextract verhindert (Haycraft); letzteres ist ein wässeriges, sterilisirtes Extract der durch Alkohol gehärteten, getrockneten und gepulverten Köpfe von *Sanguisuga offic.*

Die Darstellung des Fibrins geschieht gewöhnlich derartig, dass man frisch aus der Ader geflossenes Blut mit einem Quirl oder Stabe tüchtig umrührt und alsdann das in langen Fasern sich ausscheidende Fibrin durch anhaltendes Auswaschen mit Wasser von Blutkörperchen befreit. Das Blut verschiedener Thierarten liefert hierbei Fibrine, die in ihren Löslichkeitsverhältnissen etwas von einander abweichen. Das frisch dargestellte, noch feuchte Fibrin bildet eine weisse, undurchsichtige, faserige, elastisch zähe Masse, die beim Trocknen eine harte, spröde, durchscheinende Beschaffenheit annimmt. In Wasser, Alkohol, verdünnter Salzsäure und Kochsalzlösung ist es unlöslich, jedoch quillt es in letzteren beiden Lösungsmitteln allmählich zu einer schleimigen, gallertartigen Masse auf. Von verdünnten Aetzalkalien wird das Fibrin, besonders bei gelindem Erwärmen, unter Bildung eines Alkalialbuminats allmählich gelöst. Durch Säuren wird es aus dieser Lösung wieder abgeschieden.

b) Muskelfibrin (Myosin) bildet den Hauptbestandtheil des in den Sarcolemmaschläuchen der Muskelfasern eingeschlossenen Muskelplasmas. Im lebenden, ruhenden Muskel ist es im flüssigen, gelösten Zustande enthalten, es gerinnt jedoch vorübergehend bei jeder Muskelcontraction, vollständig, unter Eintritt der sogenannten Todtenstarre, bald nach dem Tode (Kühne). Das Muskelfibrin wird gewonnen durch Auspressen frischer, gefrorener Muskeln, oder durch tropfenweises Einfallenlassen des aus den Muskeln ausgepressten Plasmas in destillirtes Wasser, wobei sofort Coagulation stattfindet. Auch durch Ausziehen der Muskeln mit Salmiaklösung von 10 Proc. und Eingiessen dieser Lösung in viel Wasser kann das Muskelfibrin gewonnen werden. Das Myosin bildet eine fein- oder grobflockige, zähe, weisse Masse oder eine weisse, geruch- und geschmacklose, zusammenklebende Gallerte. Es ist unlöslich in Wasser und in einer mehr als 10 Proc. enthaltenden Kochsalzlösung. Kochsalzlösung von 5 bis 10 Proc. löst es leicht auf zu einer Flüssigkeit, die für sich nicht gerinnt, aus der jedoch durch Zusatz von Wasser, von verdünnten Säuren, von gepulvertem Kochsalz, sowie beim Erwärmen Myosin wieder abgeschieden wird. In sehr verdünnter Salzsäure löst es sich leichter als alle anderen Eiweisskörper zu Acidalbumin; durch Natriumcarbonat wird es aus dieser Lösung unverändert wieder abgeschieden. Bei längerer Berührung mit Salzsäure wird es in Syntonin verwandelt. Von verdünnten Aetzalkalien wird es als Alkalialbuminat gelöst.

Nach v. Fürth besteht das Muskelfibrin zu 20 Proc. aus Myosin und zu 80 Proc. aus Myogen; letzteres wird nach dem Ausfällen, namentlich durch Alkohol, nicht so rasch unlöslich wie das Myosin.

Syntonin (Parapepton, Acidalbumin) bildet sich beim Auflösen des Muskelfibrins in sehr verdünnter Salzsäure, sowie beim Lösen aller anderen Eiweissstoffe in concentrirter Salzsäure. Es wird erhalten durch Fällen einer filtrirten Lösung von reinem Fibrin oder coagulirtem Eiweiss in rauchender Salzsäure mit Wasser, Wiederauflösen des entstandenen Niederschlages in reinem Wasser und vorsichtiges Ausfällen der Lösung mit Natriumcarbonat. Das Syntonin oder Acidalbumin bildet frisch gefällt einen gallertartigen Niederschlag, welcher unlöslich in reinem Wasser und in Kochsalzlösung, leicht löslich in verdünnter Salzsäure (schon bei 0,1 Proc. HCl), verdünnten Lösungen von Aetzalkalien und Alkalicarbonaten ist. Das längere Zeit unter Wasser aufbewahrte Syntonin löst sich nicht mehr in verdünnter Salzsäure. Die sauren Lösungen coaguliren nicht beim Kochen, in der Kälte werden dieselben jedoch durch Kochsalz, Salmiak, Bittersalz, Glaubersalz und andere Salze gefällt.

c) Pflanzenfibrin (Glutenfibrin) ist im geronnenen Zustande in

den Samen der Getreidearten enthalten. Knetet man steifen Weizenmehlteig, welcher in ein leinenes Tuch eingebunden ist, so lange unter Wasser aus, bis das Wasser durch ausgewaschenes Stärkemehl nicht mehr milchig getrübt wird, so bleibt eine gelblichgraue, klebende, elastische, fadenziehende Masse, der Kleber (Gluten), zurück. Behandelt man 100 g dieses Klebers mit einer Lösung von 4 g Aetzkali in 4 Liter Wasser, versetzt die nach mehrtägigem Stehen klar abgegossene Flüssigkeit mit Essigsäure in geringem Ueberschuss und zieht den wieder ausgeschiedenen, gereinigten Kleber hierauf ohne Anwendung von Wärme nach einander mit Alkohol von 60 Proc., von 80 Proc. und schliesslich mit absolutem Alkohol aus, so bleibt Glutencaseïn (s. S. 1792) ungelöst, während Glutenfibrin und andere Stoffe in Lösung gehen. Um aus den vereinigten alkoholischen Flüssigkeiten das Glutenfibrin zu gewinnen, destillirt man die Hälfte davon ab und befreit das beim Erkalten abgeschiedene rohe Präparat durch Auswaschen mit absolutem Alkohol und darauf mit Aether von Pflanzenleim (Gliadin) und dem diesem sehr ähnlichen Mucedin. Das Glutenfibrin wird schliesslich durch Lösen in heissem Alkohol von 60 bis 70 Proc. gereinigt. Hieraus scheidet es sich beim Erkalten als eine zähe, braungelbe, nach dem Trocknen hornartige Masse ab, welche unlöslich in Wasser, löslich in heissem Alkohol, verdünnten Säuren und Aetzalkalien ist. In Ammoniakflüssigkeit quillt es zu einer Gallerte auf. In kochendem Wasser wird es coagulirt; es verliert dadurch seine Löslichkeit in Alkohol, verdünnten Säuren und Aetzalkalien. Beim Keimen der Samen geht das Pflanzenfibrin in Diastase über (Ritthausen).

Ein aus Weizenkleber hergestelltes, dextrinirte Kohlehydrate enthaltendes Eiweisspräparat scheint das „Roborat“ zu sein, welches als weissliches, sehr feines Pulver in den Handel kommt.

Behufs quantitativer Bestimmung der Eiweissstoffe in Pflanzenstoffen (Nahrungsmitteln, Futtermitteln) begnügt man sich meist damit, den Stickstoffgehalt derselben (aus 1 bis 2 g) nach der Methode von Will und Varrentrapp (s. S. 12) oder nach Kjeldahl (s. S. 13) zu ermitteln und daraus, unter der Annahme, dass die Eiweissstoffe im Mittel 16 Proc. Stickstoff enthalten, den Gehalt an Eiweiss durch Multiplication mit 6,25 zu berechnen (G). Genauer gestalten sich die betreffenden Resultate, wenn man zuvor die Ammoniaksalze, Amidosäuren, Alkaloide etc., welche die Pflanzenstoffe enthalten, entfernt. Zu diesem Zwecke kocht man nach Stutzer eine abgewogene Menge des zerkleinerten Untersuchungsobjectes (1 bis 2 g) mit Wasser, fügt breiförmiges, alkalifreies Kupferhydroxyd zu (0,3 bis 0,4 g), filtrirt, behandelt den Niederschlag mit absolutem Alkohol, trocknet ihn, bestimmt darin den Stickstoff (vergl. oben) und multiplicirt die gefundenen Werthe mit 6,25 (E). Da einige Alkaloide bei Gegenwart von Gerbsäure durch Kupferhydroxyd mitgefällt werden, so müssen derartige Stoffe vor dem Zusatz desselben davon durch Auskochen mit einem Gemisch von 99 ccm absoluten Alkohols und 1 ccm Essigsäure entfernt werden.

Enthalten die zu untersuchenden Materialien beträchtliche Mengen von Alkaliphosphat, so ist der Abkochung mit Wasser, vor dem Zusatz des Kupferhydroxyds, etwas Alaunlösung zuzufügen.

Die Menge des Eiweissstickstoffes, bezw. das Eiweiss ergiebt sich nach E, die des Stickstoffes der Nichteiweissstoffe als G—E (G = Gesammtstickstoff).

II. Globuline.

Wie bereits erwähnt, bezeichnet man als Globuline solche Eiweissstoffe, welche unlöslich in Wasser, aber löslich in verdünnter Kochsalzlösung sind.

Nach ihrem Verhalten zu Kochsalzlösung lassen sie sich in zwei Gruppen eintheilen, nämlich solche, die in Kochsalzlösung jeder Concentration löslich sind: das Globulin der Krystalllinse und die Vitelline, und solche, die aus ihren neutralen Lösungen durch festes Chlornatrium gefällt werden: das Myosin (s. oben), die fibrinogene und die fibrinoplastische Substanz. Die Abgrenzung der Globuline von den Nucleoalbuminen (s. S. 1789) ist keine scharfe; Vitellin, Ichthulin etc. werden daher häufig auch den Nucleoalbuminen zugezählt. Bei starker Verdünnung mit Wasser, sowie beim Erwärmen werden alle Globuline aus ihren Lösungen abgeschieden. Durch Einwirkung von verdünnten Säuren gehen die Globuline in Acidalbumin, von Aetzalkalien in Alkalialbuminate über.

a) Vitellin (Dotterstoff) ist ein wesentlicher Bestandtheil der Dottermasse der Vogeleier und der Eier vieler anderer Thierspecies. Einzelne Dottermassen enthalten es in Gestalt von charakteristischen, tafelförmigen Krystallen, den sogenannten Dotterplättchen. Zur Darstellung desselben schüttelt man Eidotter so lange mit Aether, bis dieser nicht mehr gefärbt wird, löst alsdann den Rückstand in Kochsalzlösung von 1 Proc., filtrirt und fällt das Vitellin durch starke Verdünnung mit Wasser. Es bildet eine farblose, amorphe Masse, welche unlöslich in Wasser, löslich in Kochsalzlösung, in verdünnten Säuren und Aetzalkalien ist (Hoppe-Seyler, Weyl).

Als Ichthulin und Ichthidin werden Vitelline bezeichnet, die sich in den Karpfeneiern vorfinden (Kossel, Walter).

Das sogenannte Aleuron oder die Proteïnkörner, welche sich in den ruhenden Samen und auch in anderen Pflanzenorganen, die ruhende Reservenährstoffe enthalten, finden, scheinen zu dem Vitellin in Beziehung zu stehen. Aehnliches gilt auch von den Krystalloiden, oder dem krystallisirten Eiweiss, welches in jenen Proteïnkörnern eingebettet ist. Krystallisirtes Eiweiss ist in den Kürbissamen, den Hanf- und Ricinussamen, sowie in beträchtlicherer Menge besonders in der Paranuss (*Bertholletia excelsa*) enthalten.

b) Fibrinoplastische Substanz (Paraglobulin, Plasmin, Serumglobulin, Serumcaseïn) findet sich besonders in den rothen Blutkörperchen, von wo aus sie in das Blutplasma diffundirt. Dieselbe kommt ferner vor im eiweisshaltigen Harn (s. S. 1785), im Chylus, in der Lymphe, im Eiter, in Trans- und Exsudaten etc. Sie wird gewonnen durch Einleiten von Kohlensäure in das mit dem zehnfachen Volum Wasser verdünnte Blutserum oder durch Neutralisiren oder schwaches Ansäuern desselben mit Essigsäure und darauf folgendes Verdünnen mit der 10- bis 20fachen Menge Wasser. Das Paraglobulin scheidet sich als eine weisse, feinflockige, amorphe Masse aus, welche unlöslich in Wasser, leichter löslich in verdünnter Salzsäure, in verdünnten Aetzalkalien, sowie in Kochsalzlösung von 1 bis 10 Proc. ist. Aus letzterer Lösung wird es durch Zusatz von Alkohol, von überschüssigem Kochsalz, von Magnesiumsulfat, von Ammoniumsulfat, sowie durch Erwärmen (bei 70 bis 75° C.) gefällt. Aus seiner alkalischen Lösung wird es durch Kohlensäure, sowie durch Essigsäure und durch Mineralsäuren abgeschieden, durch einen geringen Ueberschuss letzterer Fällungsmittel jedoch wieder gelöst (Kühne, Al. Schmidt, Panum, Weyl u. A.).

c) Fibrinogene Substanz (Fibrinogen) ist neben Paraglobulin im Blutplasma, im Chylus, in der Lymphe, in frischen Transsudaten etc. enthalten. Ohne Paraglobulin kommt das Fibrinogen vor in der Pericardial-, Pleura- und Hydroceleflüssigkeit. Es scheidet sich als ein klebriger Niederschlag aus, wenn man das Blutserum, nach Abscheidung des Paraglobulins, noch weiter mit Wasser verdünnt und von Neuem Kohlensäure einleitet oder wenig verdünnte

Essigsäure zufügt. In seinen Eigenschaften ist es dem Paraglobulin sehr ähnlich, von dem es sich nur durch seine klebrige Beschaffenheit und die schwierigere Fällbarkeit durch Kohlensäure unterscheidet. Es coagulirt schon bei 52 bis 56° C. (Al. Schmidt, Kühne, Hammarsten, Lilienfeld u. A.).

Ob die fibrinoplastische und die fibrinogene Substanz einheitliche Globuline sind, ist zweifelhaft.

d) Krystallin. Das in der Krystalllinse des Auges enthaltene Globulin ist der fibrinoplastischen und fibrinogenen Substanz sehr ähnlich, dasselbe wird jedoch durch Chlornatrium im Ueberschuss nicht gefällt. Das Krystallin setzt sich nach Mörner aus zwei verschiedenen Globulinen, dem α- und β-Krystallin, zusammen, die sich etwas in der Zusammensetzung und in der Coagulationstemperatur von einander unterscheiden.

Zu den Globulinen werden ferner gezählt das Eierglobulin, welches nach Hammarsten und Dillner im Eiereiweiss enthalten ist und das Milchglobulin, welches nach Sebelin in Spuren in der Milch vorkommt.

III. Proteïde.

Als Proteïde sollen im Nachstehenden mehrere in Wasser und Kochsalzlösung unlösliche Substanzen zusammengefasst werden, welche in ihrer Zusammensetzung und in ihrem chemischen Verhalten den Eiweissstoffen sehr nahe stehen. Bei der Behandlung mit concentrirten Säuren oder mit Aetzalkalien gehen sie langsam in Acidalbumine, bezüglich Alkalialbuminate über, gleichzeitig entstehen hierbei nichteiweissartige Körper, wie Farbstoffe, Kohlehydrate, Xanthinbasen etc. Gegen Salpetersäure, Millon'sches Reagens, sowie gegen zersetzende Agentien verhalten sie sich im Wesentlichen wie die Eiweissstoffe. Zu den Proteïden zählen die Hämoglobine (s. Blut), die thierischen Schleimstoffe, die Nucleoproteïde etc.

Die thierischen Schleimstoffe oder echten Mucine finden sich in stark gequollenem Zustande im Thierorganismus in grosser Verbreitung. Sie kommen vor in vielen Secreten, wie im Speichel, in der Galle, im Harn, in den Fäces etc., sowie auf den Schleimhäuten der Athmungsorgane und des Darmcanals, in den Drüsen, in der Kittsubstanz des Bindegewebes etc. Aus allen diesen Secreten lassen sich die Mucine durch Alkohol oder Essigsäurezusatz abscheiden. Am reinsten lässt sich das Mucin der Weinbergsschnecke darstellen, indem man die mit Sand zerriebenen Thiere mit viel Wasser auskocht und die colirte Flüssigkeit mit viel Essigsäure versetzt (Eichwald). Die Mucine bilden weisse, undurchsichtige, flockige Massen oder durchscheinende, spröde, hornartige Substanzen von schwach saurer Reaction. In Wasser sind sie unlöslich, sie quellen jedoch ausserordentlich stark auf zu einer opalisirenden Flüssigkeit, besonders bei Gegenwart von etwas Chlornatrium oder anderen Alkalisalzen. Durch Zusatz von viel Wasser, von Alkohol, von Essigsäure und von sehr verdünnten Mineralsäuren werden die Schleimstoffe aus jenen Flüssigkeiten gefällt. In concentrirten Mineralsäuren, ätzenden Alkalien und alkalischen Erden sind sie löslich. Die neutralen oder schwach alkalischen, mucinhaltigen Flüssigkeiten coaguliren beim Kochen nicht; sie zeigen schleimige, fadenziehende Beschaffenheit und werden durch Gerbsäure, Kupfer-, Quecksilber- und Silbersalze, sowie durch neutrales Bleiacetat kaum gefällt, wohl aber durch Bleiessig niedergeschlagen. Durch Kochen mit verdünnten Mineralsäuren werden die Mucine in Acidalbumin und ein auf Fehling'sche Kupferlösung reducirend wirkendes

Kohlehydrat zerlegt. Der Verlauf dieser Zersetzung, sowie die Menge und die Art des dabei gebildeten Kohlehydrates scheint bei den Mucinen verschiedenen Ursprungs verschieden zu sein. Aus Sputum-Mucin und Submaxillaris-Mucin isolirte Fr. Müller grosse Mengen von Glucosamin (siehe S. 886): Glycoproteïde —. Ueber die Unterschiede des Harnmucins vom Serumalbumin des Harns s. S. 811.

Einige Mucine sollen nach Landwehr durch Einwirkung von verdünnter Salzsäure bei mässiger Wärme in Eiweissstoffe und thierisches Gummi (?), eine Fehling'sche Kupferlösung reducirende, dem Gummi arabicum ähnliche Substanz übergeführt werden. Das thierische Gummi bildet nach Landwehr auch einen normalen Bestandtheil des Harns (?), aus dem es durch ein mehrfaches Volum Alkohol abgeschieden werden soll. Nach Folin ist das thierische Gummi kein Kohlehydrat, sondern eine Mucinalbumose.

Ueber das Pseudomucin (s. S. 1788). Ob das Mucin der Yamwurzel (*Dioscorea japonica*) zu den echten Mucinen oder den Pseudomucinen in Beziehung steht, ist zweifelhaft.

Mucoide nennt Hammarsten Schleimstoffe der Sehnen, des Glaskörpers des Auges, des Eiereiweisses, die in ihren Eigenschaften kleine Verschiedenheiten von den echten Mucinen zeigen.

Als Nucleoproteïde bezeichnet man phosphorhaltige Eiweissstoffe, welche sich in den Kernen der Eiterzellen, in den Blutkörperchen von Schlangen und Vögeln, sowie in der Bierhefe finden. Auch im Dotter des Hühnereies, in den Mohn-, Raps-, Erdnuss-, Palmkern-, Baumwollensamenkuchen, in der Leber, den Muskeln, der Milz, dem leukämischen Blute etc. kommen Nucleoproteïde vor. Die Nucleoproteïde verschiedenen Ursprungs sind einander ähnlich, jedoch nicht identisch. Die Nucleoproteïde sind in Wasser, Alkohol, Aether und verdünnten Mineralsäuren unlöslich. Die Nucleoproteïde sind schwache Säuren, deren Alkaliverbindungen in Wasser löslich sind, jedoch beim Kochen gerinnen. Essigsäure scheidet aus diesen Alkaliverbindungen das Nucleoproteïd wieder ab, dasselbe löst sich aber mehr oder minder schwer in einem Ueberschuss der Essigsäure (Unterschied vom Nucleoalbumin und Mucin). Die Nucleoproteïde, welche von Miescher, Hammarsten und besonders von Kossel und seinen Schülern eingehend untersucht sind, sind Verbindungen von Eiweiss mit Nucleïnsäuren. Sowohl das Eiweiss, als auch die Art der Nucleïnsäure und endlich auch die Bindungsweise derselben, ist bei den verschiedenen Nucleoproteïden verschieden. Bei der hydrolytischen Spaltung liefern die Nucleoproteïde zunächst Eiweiss (Histon) und Nucleïn, von denen letzteres dann weiter in Eiweiss und Nucleïnsäure zerfällt. Als weitere Spaltungsproducte liefern die Nucleïnsäuren schliesslich Xanthinbasen: Xanthin, Hypoxanthin, Guanin, Adenin etc., Kohlehydrate und Phosphorsäure.

Histone sind Eiweisskörper von basischem Charakter, die bei der Spaltung der Nucleoproteïde entstehen. Es zählen hierzu das Nucleohiston aus den Leukocyten der Thymusdrüse, das Histon aus Gänseblut, das Globin aus Hämoglobin und die Histone aus dem Sperma von Fischen: Scombron, Salmon, Arbacin. Die Histone werden durch vorsichtigen Zusatz von Ammoniak gefällt. In verdünnten Säuren sind sie leicht löslich; Salpetersäure ruft jedoch einen Niederschlag hervor, der sich in der Wärme auflöst, um beim Erkalten wieder aufzutreten. In salzfreier Lösung werden die Histone beim Kochen nicht gefällt, wohl aber bei Gegenwart von Salzen. Die allgemeinen Alkaloidreagentien (s. S. 1368) fällen die Histone schon in

neutraler Lösung. Eiweisslösungen werden durch die Histone gefällt (J. Bang).

Die echten Nucleïne (Nucleïne), welche besonders bei der Verdauung der Nucleoproteïde mit Pepsin entstehen, sind phosphorhaltige, amorphe, farblose, in Wasser und verdünnten Mineralsäuren unlösliche Körper von saurem Charakter. Von verdünnten Aetzalkalien werden einige leichter, andere schwerer gelöst. Die Nucleïne zeigen eine grosse Affinität zu vielen Farbstoffen. Sie geben die Biuretreaction (s. S. 1777) und die Millon'sche Reaction (s. S. 1776). In alkalischer Lösung werden die Nucleïne in Eiweiss und Nucleïnsäuren zerlegt; ersteres kann durch Essigsäure dann gefällt werden, während letztere hierbei in Lösung bleiben.

Nucleïnsäuren, welche sich als Bestandtheile junger, entwickelungsfähiger Zellen des Thier- und Pflanzenreiches sehr verbreitet finden, bilden phosphorhaltige, jedoch schwefelfreie, weisse, amorphe Massen von stark saurer Reaction. In ammoniakalischem oder alkalihaltigem Wasser sind sie leicht löslich, wogegen sie von Wasser allein in der Kälte nur wenig, reichlicher beim Erwärmen gelöst werden. Aus den alkalischen Lösungen werden sie nicht durch überschüssige Essigsäure, wohl aber durch einen geringen Ueberschuss von Salzsäure, besonders bei Gegenwart von Alkohol gefällt. In saurer Lösung geben die Nucleïnsäuren mit Eiweissstoffen Niederschläge. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure liefern sie Phosphorsäure, Kohlehydrate, bezw. deren Zersetzungsproducte, und Xanthinbasen (s. S. 803). Die Natur der letzteren (Xanthin, Hypoxanthin, Guanin, Adenin, Thymin) ist verschieden, je nach dem Ursprung der betreffenden Nucleïnsäuren, bezüglich der Nucleïne oder Nucleoproteïde.

Die Nucleïnsäuren verschiedenen Ursprungs zeigen verschiedene Zusammensetzung und auch etwas verschiedene Eigenschaften. Die Hefenucleïnsäure, welche durch Extrahiren von abgepresster Hefe mit alkalihaltigem Wasser und Fällen der filtrirten Auszüge mit Salzsäure und Alkohol erhalten wird, kann nach Schwickerath von schleimigen Beimengungen dadurch befreit werden, dass man dieselbe in verdünnter neutraler oder schwach alkalischer Lösung mit Kaliumpermanganat vorsichtig versetzt und aus der filtrirten Flüssigkeit dann die Nucleïnsäure von Neuem mit Alkohol und Salzsäure ausfällt. Die so erhaltene Nucleïnsäure ist eine weisse, amorphe Masse, die mit Metalloxyden Salze bildet, von denen das Eisen-, Silber- und Quecksilbersalz in Wasser löslich ist. Für therapeutische Zwecke empfohlen.

Das Thymin: $C^5H^6N^2O^2$, bildet sich neben einer zweiten, Cytosin: $C^{21}H^{30}N^{16}O^4 + 5\,H^2O$, genannten Base, wenn Thyminsäure eine Stunde lang mit Schwefelsäure von 30 Proc. gekocht wird. Das Thymin bildet kleine, quadratische, farblose, bei 250° C. schmelzende Krystalle, die schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser löslich sind. Das Thymin ist sublimirbar. Dasselbe scheint ein Derivat des Pyrimidins: $\begin{matrix} CH{=}N{-}{-}CH \\ | \qquad\quad || \\ CH{=}CH{-}N \end{matrix}$, ein Methyl-Dioxypyrimidin, zu sein. Auch die in entsprechender Weise aus Hefenucleïnsäure dargestellte Base $C^4H^4N^2O^2$ ist ein Pyrimidinderivat, Dioxypyrimidin (Kossel, Ascoli). Die Thyminsäure: $C^{16}H^{25}N^3P^2O^{12}$, wird, neben der Adenin als Spaltungsproduct liefernden Nucleothyminsäure, aus dem Nucleïn der Thymusdrüse des Kalbes gewonnen. Sie fällt Eiweiss (Kossel, Neumann).

Zu den phosphorhaltigen Eiweissstoffen zählen auch die in dem Gehirn und in dem Nervenmark vorkommenden Protagone und Cerebroside.

Als Protagone bezeichnet man C, H, N, O, P und zum Theil auch S enthaltende, den Lecithinen (s. S. 654) nahestehende Substanzen, welche beim Kochen mit Barytwasser Stearin-, Palmitin- oder Oelsäure, Glycerinphosphorsäure, Cholin und Cerebroside (s. unten) liefern. Die Protagone verschiedenen Ursprungs, welche als eine Verbindung von Lecithinen mit Cerebrosiden angesehen werden, zeigen kleine Verschiedenheiten.

Zur Darstellung des Gehirnprotagons wird das von Blutgefässen und Häuten möglichst befreite, frische Ochsengehirn mit Alkohol von 85 Proc. fein zerrieben und dann damit mehrere Stunden lang bei 45° C. digerirt. Nach dem Abfiltriren bei derselben Temperatur wird das Ungelöste noch so oft in der gleichen Weise extrahirt, bis das Filtrat bei 0° nichts mehr ausscheidet. Die sämmtlichen bei 0° gebildeten Ausscheidungen werden hierauf gesammelt, durch wiederholtes Ausziehen mit Aether von Cholesterin und Lecithin befreit, alsdann abgepresst und über Schwefelsäure getrocknet. Rohprotagon ist hierauf zu zerreiben, in Alkohol von 85 Proc. bei 45° C. zu lösen und diese Lösung dann auf 0° abzukühlen. Die hierdurch erhaltenen Krystalle sind nöthigenfalls durch Umkrystallisation zu reinigen. Das Protagon bildet feine, weisse, zu Drusen gruppirte Nadeln, welche mit wenig Wasser unter Zersetzung aufquellen. In kaltem Alkohol oder Aether ist es kaum löslich, leicht dagegen in der Wärme (Liebreich, Kossel, Ruppel u. A.).

Cerebroside sind stickstoffhaltige, aber phosphorfreie, zum Theil krystallisirbare Stoffe, welche in den markhaltigen Nervenfasern vorkommen und als Spaltungsproducte der Protagone (s. oben) auftreten (Thudichum). Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure spalten die Cerebroside Galactose (Cerebrose) ab. Beim Lösen in concentrirter Schwefelsäure und Eintragen dieser Lösung in kochendes Wasser werden sie in Ammoniak, Galactose und eine kleisterartige, in Aether lösliche Masse, Cetylid, gespalten, die beim Schmelzen mit Kalihydrat oder bei der Oxydation mit Salpetersäure Stearinsäure oder Palmitinsäure liefert. Zu den Cerebrosiden, bezw. deren Spaltungsproducten zählt das Cerebrin oder Phrenosin, das Cerebron, das Homocerebrin oder Kerasin und das Eukephalin.

Die von Thudichum als Neurostearinsäure, Spingosin, Aesthesin und Psychosin bezeichneten Spaltungsproducte des Protagons oder der Cerebroside dürften kaum als einheitliche Stoffe anzusehen sein. Dagegen gehören zu den Cerebrosiden die aus Eiter isolirten Stoffe Pyosin und Pyogenin (Kossel).

Protamine.

Protamine sind starke Basen, welche mit Säuren gut krystallisirende Salze liefern. Dieselben finden sich an Nucleïnsäure gebunden in den reifen Spermatozoën der Fische; die unreifen Hoden der Fische enthalten Histone, durch deren Umwandlung anscheinend die Protamine entstehen. Die Protamine liefern die Biuretreaction (s. S. 1777), nicht dagegen die Millon'sche und Adamkiewiez'sche Reaction (s. S. 1776 und 1775).

Salmin (Protamin): $C^{30}H^{57}N^{17}O^{6}$, wird den Spermatozoën des Lachses durch verdünnte Salzsäure entzogen (Miescher, Piccard, Kossel); mit dem Salmin ist das Clupeïn des Heringsspermas identisch (Kossel). Sturin: $C^{36}H^{69}N^{19}O^{7}$, findet sich in den Testikeln des Störs (Kossel). Durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure werden Salmin und Sturin gespalten in Arginin (s. S. 789), Lysin (s. S. 433) und Histidin.

Das Histidin: $C^{6}H^{9}N^{3}O^{2}$, welches häufig als Zersetzungsproduct der Eiweisskörper auftritt, bildet farblose, nadel- oder tafelförmige Krystalle, die sich mässig leicht in Wasser, schwer in Alkohol mit alkalischer Reaction

lösen. Linksdrehend. Das Hydrochlorid: $C^6H^9N^3O^2$, HCl + H^2O, bildet rhombische Krystalle. Durch Quecksilberchlorid wird Histidin in neutraler Lösung, durch Silbernitrat in ammoniakalischer Lösung gefällt: $C^6H^7Ag^2N^3O^2$ + H^2O.

Zu den Protaminen zählen ferner das Scombrin: $C^{30}H^{58}N^{16}O^6$, des Spermas der Makrele, das Cyclopterin des Spermas von *Cyclopterus lumpus* (Kossel) und das Tuberculosamin der Tuberkelbacillen (Ruppel).

IV. Albuminoïde.

Die Albuminoïde oder Albumoïde umfassen Proteïnstoffe, welche an der Bildung der Gewebe, des thierischen Gerüstes oder der thierischen Haut betheiligt sind. In ihren Zersetzungsproducten stehen die Albuminoïde den Eiweisskörpern sehr nahe. Sie zeichnen sich meist durch eine gewisse Widerstandsfähigkeit gegen die Eiweiss lösenden Agentien aus. Zu den Albuminoïden zählen der Hornstoff, das Elastin, das Fibroïn etc. Auch das Collagen und das Chondragen (s. Leim) werden häufig zu der Gruppe der Albuminoïde gerechnet.

Hornstoff, Keratin, bildet die Grundlage der Epidermisgebilde oder des Horngewebes der höheren Thiere[1]). Er bildet den Hauptbestandtheil der Klauen, Hufe, Krallen, Nägel, Hörner, Haare, Federn, Wolle, des Fischbeins, Schildpatts etc. Die Knochen enthalten kein Keratin. Die Hornsubstanz wird durch eine eigenthümliche, als Verhornung bezeichnete Umwandlung des eiweisshaltigen Protoplasmas gebildet. Ueber die Natur der Eiweissstoffe, welche die Hornsubstanz erzeugen, ist nur wenig bekannt; der Schwefelgehalt (2,7 bis 5 Proc.) derselben ist ein relativ sehr hoher. Die Spaltungsproducte der Hornsubstanz sind im Allgemeinen die gleichen, wie die

---

[1]) Die Grundsubstanz des äusseren und inneren Gerüstes der Gliederthiere, besonders das Skelett, die Panzer und Flügeldecken der Insecten, der Panzer der Crustaceen, die Bedeckung der Spinnen, wird nicht von Hornstoff, sondern von Chitin: $C^{15}H^{26}N^2O^{10}$ nach Ledderhose, $C^{18}H^{30}N^2O^{12}$ nach Schmiedeberg, gebildet, einer Substanz, die sich sowohl in der Zusammensetzung, als auch in dem chemischen Verhalten wesentlich vom Horn unterschcidet. Das Chitin findet sich ferner in verschiedenen Pilzen, z. B. *Agaricus campestris*, *A. muscarius*, *Polyporus officinalis*, *Claviceps purpurea*, *Bovista* etc. (Pilzcellulose, vergl. S. 827). Das Chitin wird gewonnen durch Auskochen von Krebsen oder Käfern mit starker Kalilauge bis zur Entfärbung und Auswaschen des zurückbleibenden Skeletts mit Wasser, verdünnten Säuren, Alkohol und Aether. Das Chitin verbleibt hierbei als eine farblose, durchscheinende Masse von der Form des angewendeten Materials, die beim Erhitzen verkohlt, ohne zu schmelzen. In Wasser, Alkohol, Essigsäure, verdünnten Mineralsäuren und verdünnten Aetzalkalien ist das Chitin unlöslich. Auch concentrirte Kalilauge greift es nicht an; concentrirte Schwefelsäure löst es auf. Verdünnt man letztere Lösung mit Wasser, so entsteht Traubenzucker neben Ammoniak und stickstoffhaltigen Spaltungsproducten. Chitin löst sich in concentrirter Salzsäure; beim Kochen damit bildet sich Essigsäure und Glycosamin: $C^6H^6(OH)^5.NH^2$, Chitosamin (s. S. 886). Wird das Chitin mit Kalihydrat und wenig Wasser auf 180° C. erhitzt, so geht es unter Abspaltung von Essigsäure in Chitosan (Mycosin): $C^{14}H^{26}N^2O^{10}$, über, welches noch die Form des ursprünglichen Chitins besitzt, jedoch in verdünnten Säuren löslich ist und durch verdünnte Jodlösung violett gefärbt wird. Durch kochende Salzsäure wird das Chitosan in Glycosamin verwandelt.

In Beziehung zu dem Chitin steht vielleicht auch das Corneïn: Gerüstsubstanz der Antiphatiden und Gorgoniden (Krukenberg), sowie das Conchiolin, die Skelettsubstanz der Muscheln (Voit).

der Eiweissstoffe. Die Darstellung des Keratins geschieht durch successives Auskochen des naturellen Hornstoffs mit verdünnten Säuren, Aetzalkalien, Wasser, Alkohol und Aether. Der gereinigte Hornstoff zeigt noch die Form und Textur des Gewebes, das zu seiner Darstellung diente. Mit Wasser gekocht, liefert er keinen Leim. In concentrirter Essigsäure und in Aetzalkalilösung quillt der Hornstoff zunächst gallertartig auf, um sich allmählich, namentlich bei Anwendung von Wärme, zu lösen. Beim Erwärmen mit Kalilauge findet Bildung von Schwefelkalium und Entwickelung von Ammoniak statt; aus der erzielten Lösung scheiden Säuren eine gelatinöse, stickstoffhaltige Substanz ab. Bei anhaltendem Kochen mit verdünnter Schwefelsäure liefert die Hornsubstanz besonders reichliche Mengen von Tyrosin (s. S. 1082). Die Mutterlauge des Tyrosins enthält nach Baumann und Guter Thiomilchsäure, sowie nach Mörner Cystin und Cysteïn (s. S. 416).

Die Thiomilchsäure: $CH^3—CH(SH)—CO.OH$, bildet ein öliges, unangenehm riechendes, nicht unzersetzt flüchtiges Liquidum, welches in Wasser, Alkohol und Aether löslich ist. Eisenchloridlösung ruft vorübergehend eine blaue, Kupfersulfatlösung eine violette Färbung hervor. Künstlich wird die Thiomilchsäure erhalten durch Einwirkung von KSH-Lösung auf das Natriumsalz der α-Chlorpropionsäure oder beim längeren Kochen einer mit H^2S gesättigten Lösung von brenztraubensaurem Silber. Durch Einwirkung von Benzylchlorid, bei Gegenwart von Natronlauge, geht die Thiomilchsäure in die in farblosen, bei 73° C. schmelzenden Nadeln krystallisirende Benzylthiomilchsäure: $CH^3—CH(S.C^7H^7)—CO.OH$, über.

Für arzneiliche Zwecke wird das Keratin dargestellt, indem man 10 Thle. geschabter Federspulen acht Tage lang mit einem Gemisch aus 50 Thln. Alkohol und 50 Thln. Aether in einem geschlossenen Gefässe extrahirt, den Rückstand mit lauwarmem Wasser nachwäscht und dann einen Tag lang mit einem Gemisch aus 1 Thl. Pepsin, 5 Thln. Salzsäure von 25 Proc. und 1000 Thln. Wasser bei 40° C. in Berührung lässt. Der Rückstand wird hierauf abermals ausgewaschen, getrocknet und dann 30 Stunden lang am Rückflusskühler mit 100 Thln. Essigsäure von 96 Proc. gekocht. Die erzielte Lösung wird hierauf durch Asbest oder Glaswolle filtrirt, zum Syrup eingedampft, auf Glasplatten gestrichen und bei mässiger Wärme getrocknet.

Das nach obigen Angaben bereitete Keratin bildet ein bräunlichgelbes Pulver oder ebenso gefärbte dünne Lamellen ohne Geruch und Geschmack. Erhitzt, entwickelt es den Geruch nach verbrennendem Horn. In den gewöhnlichen Lösungsmitteln ist es unlöslich, ebenso in verdünnten Säuren. Von Eisessig, Aetzalkalien und Ammoniak wird es gelöst.

Prüfung. Das Keratin gebe an Wasser, Alkohol, Aether, verdünnte Säuren und wässerige, mit Salzsäure angesäuerte Pepsinlösung nichts ab. Nach 24stündigem Digeriren mit 15 Thln. Essigsäure von 96 Proc. oder Ammoniaklösung von 10 Proc. hinterlasse es nicht mehr als 3 Proc. Rückstand. Der Aschengehalt übersteige 1 Proc. nicht.

Elastin findet sich im Bindegewebe höherer Thiere, besonders im Nackenbande des Rindes. Aus letzterem wird es ähnlich wie das Keratin aus Horn dargestellt. Es ist eine gelbliche, in feuchtem Zustande elastische, getrocknet spröde, harte Masse, die in Wasser aufquillt. Dasselbe enthält nur wenig, ziemlich lose gebundenen Schwefel. Beim Kochen mit mässig concentrirter Schwefelsäure liefert es bis zu 50 Proc. Leucin, dagegen nur sehr wenig Tyrosin und Arginin.

Fibroin (Seidenfibrin) bildet den Hauptbestandtheil der Seide. Beim

Auskochen der Rohseide mit Wasser bleibt es als eine weisse, hornartige Masse zurück, welche in wässerigem Kupferoxyd-Ammoniak, ähnlich wie die Cellulose, löslich ist. Von kochender Kalilauge und von concentrirten Säuren wird es ebenfalls gelöst; Wasser scheidet es aus diesen Lösungen anscheinend unverändert wieder ab. Bei längerem Kochen mit verdünnter Schwefelsäure liefert es Glycocoll, Alanin, Leucin und Tyrosin.

Spongin, welches das jodhaltige Gerüst des Badeschwammes bildet, steht in seinen Eigenschaften dem Fibroin und Keratin nahe. Jodspongin: $C^{56}H^{87}JS^3N^{10}O^{23}$, scheidet sich durch achttägige Maceration von Badeschwamm mit Schwefelsäure von 38 Proc. als pulverige Masse ab, die nach dem Abfiltriren durch Lösen in verdünnter Natronlauge und Fällen dieser Lösung durch verdünnte Schwefelsäure zu reinigen ist. Getrocknet: braunschwarze, amorphe Masse von saurem Charakter, unlöslich in Wasser, löslich in Ammoniak. Durch Ammoniumsulfat wird das Jodspongin aus letzterer Lösung ausgeschieden (E. Harnack).

In naher Beziehung zu den Eiweissstoffen scheint auch das Hyalin der Echinococcen-Mutterblasen und die amyloide Substanz zu stehen.

Die amyloide Substanz tritt als pathologisches Degenerationsproduct auf an den serösen Ueberzügen des Gehirns und der Nerven, sowie in der Milz, der Leber, den Nerven, den Lungen. Die amyloide Substanz bildet eine farblose, zerbröckelnde Masse, welche in verdünnten Säuren und in Eisessig unlöslich ist. Von Aetzalkalien und von concentrirteren Säuren wird sie unter Bildung von Alkalialbuminat, bezüglich Acidalbumin gelöst. Von angesäuerter Pepsinlösung wird sie nicht verändert. Jodlösung färbt sie röthlich und bei vorhergegangenem Betupfen mit concentrirter Schwefelsäure violett bis blau (Virchow).

Ueber das pflanzliche Amyloid siehe S. 868.

V. Eiweissartige Fermente.

Zu den Eiweissarten zählen auch die sogenannten ungeformten Fermente oder Enzyme oder Zymosen (vergl. S. 253 u. f.) pflanzlicher und thierischer Abstammung, wie z. B. das Emulsin, die Diastase, das Papaïn, das Invertin, das Pepsin, das Pankreatin etc. Alle diese Stoffe sind in Wasser löslich; aus ihren Lösungen werden sie nicht durch Kochen, wohl aber durch Alkohol und Bleiacetat (als Bleiverbindungen) abgeschieden. Beim Kochen ihrer Lösungen verlieren sie ihre Wirksamkeit als Fermente. Die Kenntniss dieser eiweissartigen Fermente ist noch eine sehr lückenhafte, da sie meist nicht einmal in annähernd reinem Zustande isolirt sind.

Emulsin oder Synaptase ist in den bitteren und süssen Mandeln enthalten (Liebig, Wöhler). Dieselbe findet sich auch in einigen Pilzen, wie in *Aspergillus niger*, *Boletus sulfureus* (Bourquelot), sowie in einigen Flechten, wie in Cladonia, Evernia, Parmelia, Usnea (Hérissey). Den süssen Mandeln wird es, nach Entfernung des Fettes durch Auspressen, durch mehrstündige Digestion mit Wasser entzogen. Aus der filtrirten Flüssigkeit scheidet man alsdann durch Essigsäure das Conglutin (s. S. 1792) ab und fällt dann aus dem wieder geklärten Liquidum das Emulsin durch starken Alkohol (Bull). Nach dem Auswaschen mit Alkohol und Trocknen über Schwefelsäure resultirt das Emulsin als eine weisse, zerreibliche, nur theilweise in Wasser lösliche Masse, welche beim Verbrennen eine sehr beträchtliche, grösstentheils aus Calciumphosphat bestehende Aschenmenge hinterlässt. Das vollkommen trockene Emulsin kann einige Stunden auf 100° C. erhitzt

werden, ohne seine Wirksamkeit einzubüssen, wogegen die wässerige Lösung desselben durch Kochen coagulirt und unwirksam wird. Auch bei gewöhnlicher Temperatur erleidet die wässerige Emulsinlösung unter Trübung und Bildung von Milchsäure eine Zersetzung, wenn sie einige Tage lang aufbewahrt wird. Das Emulsin wirkt besonders auf Glycoside, z. B. Amygdalin und Salicin, zerlegend ein.

Myrosin, das Ferment des weissen und schwarzen Senfes (Bussy), kann aus dem weissen Senfsamen in ähnlicher Weise wie das Emulsin dargestellt werden. Seine wässerige Lösung coagulirt schon bei 60° C. und wird dadurch wirkungslos. Ueber die Wirkung des Myrosins s. S. 769. Myrosin oder ein myrosinartig wirkendes Ferment kommt nach Bokorny, ausser in vielen Cruciferen, noch in einigen Leguminosen, Umbelliferen, Liliifloren, Resedaceen, Violaceen und Tropaeolaceen vor.

Diastase oder Maltin ist das aus Kleberbestandtheilen (Pflanzenfibrin) bei der Keimung der Getreidekörner, vielleicht als Oxydationsproduct, entstehende Ferment (Payen, Persoz), welches Stärke in Maltose (Isomaltose) und Dextrin verwandelt (s. S. 196). Die Sojabohnen (Morawsky, Stingl) und die Maiskörner (Grüss) scheinen Diastase fertig gebildet zu enthalten. Am reichlichsten ist die Diastase in den keimenden Getreidesamen enthalten, wenn die Länge des Würzelchens gleich der des Korns ist. Man gewinnt sie aus dem wässerigen Auszuge frischen zerriebenen Gerstenmalzes, indem man durch Erwärmen auf 70 bis 75° C. zunächst das vorhandene Eiweiss coagulirt und darauf die Diastase aus der filtrirten Flüssigkeit durch Alkohol ausfällt. Durch wiederholtes Lösen in Wasser und Wiederausfällen mit Alkohol, oder durch Dialyse kann die Diastase weiter gereinigt werden. Eine besonders wirksame, etwa ein Jahr lang haltbare Diastase wird nach Lintner in folgender Weise gewonnen: 1 Thl. Grünmalz oder abgesiebtes Luftmalz werde mit 2 bis 4 Thln. Alkohol von 20 Proc. 24 Stunden lang digerirt und das abgesaugte Extract mit dem zweifachen Volum absoluten Alkohols gefällt. Der entstandene Niederschlag wird von dem Alkohol durch Absaugen getrennt, dann in einem Mörser mit absolutem Alkohol zerrieben, wiederholt mit absolutem Alkohol, unter Zerreiben, ausgewaschen, schliesslich mit Aether zerrieben und zuletzt im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet. Die über Schwefelsäure oder bei mässiger Wärme getrocknete Diastase ist eine gelblichweisse, amorphe, geruch- und geschmacklose Masse, die bei langem Aufbewahren ihre Wirksamkeit verliert. Die wässerige Lösung derselben erleidet rasch eine Zersetzung; im frischen Zustande besitzt sie eine ausserordentlich starke Fermentwirkung, so dass 1 Thl. Diastase gegen 2000 Thle., nach anderen Angaben sogar gegen 100000 Thle. in Wasser vertheilter oder damit verkleisterter Stärke bei 60 bis 65° C. umwandelt. Bei 100° C. verliert die Diastase und ihre Lösung vollständig die Wirksamkeit. Bei 50° C. können nach Lintner mit den kleinsten Diastasemengen die grössten Stärkemengen verflüssigt werden. Chlornatrium und Chlorkalium sind in geringer Concentration ohne Einfluss auf das Fermentativvermögen der Diastase. Bei höherer Concentration wirken dieselben hindernd auf das Fermentativvermögen. Kupfersulfat und wahrscheinlich die meisten Metallsalze setzen das Fermentativvermögen der Diastase herab, ebenso die saure oder alkalische Beschaffenheit der Lösung. Die Diastase des Weizenmalzes besitzt denselben Stickstoffgehalt und dasselbe Fermentativvermögen, die des Hafermalzes ein wenig höheres Fermentativvermögen, wie die des Gerstenmalzes.

Die Diastase weicht in ihrer Zusammensetzung von der der Eiweisskörper sehr ab (nach Lintner C: 46,66; H: 7,35; N: 10,41; S: 1,12 Proc.), giebt jedoch fast alle Reactionen derselben, dagegen nicht die für die Peptone

charakteristische Peptonreaction (s. dort). Nach Wroblewsky besteht die Diastase aus einem Gemisch von einem, den Albumosen nahestehenden Proteïnstoff und einem dextrinähnlichen Kohlehydrat, dem Arabon. Fehling'sche Kupferlösung wird durch reine Diastase nicht verändert. Wird eine frisch bereitete alkoholische Guajakharzlösung (1 bis 2 ccm) mit einigen Tropfen Wasserstoffsuperoxydlösung und darauf mit einem Tropfen Diastaselösung versetzt, so tritt sofort intensive Blaufärbung ein. Lösungen von Lab, Speichel, Pepsin und Invertin geben unter diesen Bedingungen diese Reaction nicht. Diastase giebt die Millon'sche Reaction und die Xanthoproteïnreaction. Bleiacetat ruft keine Veränderung, Bleiessig nur eine Trübung in Diastaselösung hervor.

Es ist vorläufig keine Thatsache bekannt, welche darauf hinweist, dass in dem Malze zwei Fermente existiren, von denen das eine stärkelösend, das andere verzuckernd wirkt; beide Eigenschaften sind vielmehr der Diastase eigenthümlich (Lintner).

Diastatische, Stärke verzuckernde Fermente finden sich auch in dem Pankreassecret (s. dort), im Speichel und in anderen thierischen Secreten.

Zur Ermittelung des Fermentativvermögens der Diastase, bezüglich des Malzes dienen nur Vergleichswerthe. Nach Lintner bereitet man sich eine Versuchsflüssigkeit, indem man in einem Arzneiglase 2 g lufttrockener Kartoffelstärke mit 10 ccm Salzsäure von 0,1 Proc. und 60 ccm Wasser, fest verschlossen, eine halbe Stunde lang im kochenden Wasserbade erhitzt, die erkaltete Flüssigkeit genau mit Natronlauge neutralisirt und zu 100 ccm auffüllt. Soll Malz auf seine Diastasewirkung geprüft werden, so extrahirt man 25 g davon, sorgfältig zerkleinert, sechs Stunden lang mit 500 ccm Wasser bei gewöhnlicher Temperatur und filtrirt hierauf den Auszug wiederholt, bis derselbe klar ist. Zur Ausführung der Bestimmung selbst bringt man in zehn Reagensgläser je 10 ccm obiger Stärkelösung, fügt der Reihe nach 0,1, 0,2, 0,3 etc. bis 1 ccm Malzauszug zu, lässt eine Stunde bei Zimmertemperatur stehen und setzt dann zu jedem Reagensglase noch 5 ccm Fehling'scher Lösung. Nachdem die Reagensgläser zehn Minuten lang in kochendem Wasser gestanden haben, ermittelt man, in welchem Reagensglase eben vollständige Reduction stattgefunden hat (vergl. S. 896). Das Fermentativvermögen eines Malzauszuges kann man = 100 setzen, wenn 0,1 ccm eines Auszuges von 25 g Malz mit 500 ccm Wasser unter obigen Bedingungen 5 ccm Fehling'sche Kupferlösung reduciren. Bei der Prüfung des Malzes ist durch Trocknen bei 100° C. eine Trockensubstanzbestimmung auszuführen und dann das Fermentativvermögen auf wasserfreie Trockensubstanz zu berechnen.

Malzextract, *Extractum Malti*, wird durch Ausziehen von zerkleinertem Gerstenmalze mit Wasser und Eindampfen der geklärten Auszüge im Vacuum zur Extractconsistenz gewonnen. Dasselbe wird um so mehr an wirksamer Diastase enthalten, je niedriger die Temperatur der Extraction und des Eindampfens gehalten wird. Gutes Malzextract besitzt eine bräunlichgelbe Farbe und enthält nach E. Dieterich 62 bis 67 Proc. Maltose, 2,5 bis 4 Proc. Dextrin, 3 bis 4,5 Proc. Eiweissstoffe, 1,3 bis 1,4 Proc. Asche, 0,36 Proc. P^2O^5, 1 Proc. freie Säure, als Milchsäure berechnet, und 73 bis 75 Proc. Trockensubstanz.

Zur Trockensubstanzbestimmung werden 2 g des Malzextractes bei 100° C. bis zum constanten Gewicht getrocknet, der Rückstand zur Bestimmung der Asche und diese zur Ermittelung der Phosphorsäure (mittelst Ammoniummolybdat) verwendet. Zur Bestimmung des Säuregehaltes werden 10 g Malz-

extract in 50 bis 100 ccm Wasser gelöst und die vorhandene freie Säure mit $^1/_{10}$-Normal-Kalilauge, unter Anwendung von empfindlichem Lackmuspapier, titrirt (vergl. Bier).

Zur Bestimmung der Eiweissstoffe wird in 2 g Extract der Gehalt an Stickstoff nach Kjeldahl (s. S. 13) ermittelt und die erhaltene Zahl mit 6,25 multiplicirt.

Die Bestimmung der Maltose gelangt in einprocentiger, wässeriger Extractlösung zur Ausführung, wie S. 926 angegeben ist. Die hierbei ermittelten Werthe fallen um ein Geringes zu hoch aus, da das Dextrin auch etwas reducirend auf die Fehling'sche Kupferlösung einwirkt. Das Dextrin ergiebt sich annähernd, wenn man von der Trockensubstanz die Summe der Maltose, der Asche und der Eiweisskörper abzieht. Soll das Dextrin direct bestimmt werden, so kann man nach E. Dieterich in folgender Weise verfahren: 5 g Malzextract werden in 25 g Wasser gelöst und die Lösung unter Umrühren allmählich mit 400 g absoluten Alkohols versetzt. Nach dem Absetzen wird der Dextrinniederschlag abfiltrirt, mit Alkohol gewaschen, in 60 ccm Wasser gelöst, die Lösung aufgekocht, filtrirt, und nach dem Erkalten zu 100 ccm verdünnt. 50 ccm dieser Lösung dienen direct zur Bestimmung der mit ausgefällten Maltose, die übrigen 50 ccm werden mit 0,5 ccm Salzsäure von 25 Proc. versetzt, drei Stunden lang im Wasserbade erwärmt, sodann mit Natronlauge neutralisirt, wieder auf 50 ccm gebracht und von Neuem zur Bestimmung mit Fehling'scher Kupferlösung verwendet. Die Differenz beider Bestimmungen (der Einfachheit wegen in Maltose ausgedrückt) ist auf Dextrin zu berechnen.

Zur Ermittelung des Fermentativvermögens könnte man mit einer wässerigen, fünfprocentigen Malzextractlösung in einer ähnlichen Weise verfahren, wie es oben für Malz erörtert ist. Nach A. Cripps verfährt man in folgender Art: Man vermischt 1 g zuvor bei 110° C. bis zum constanten Gewicht getrockneter Kartoffel- oder Arrowrootstärke mit 10 ccm kalten Wassers, setzt hierauf 100 ccm kochenden Wassers zu, kocht eine halbe Stunde, lässt erkalten und füllt zu 100 ccm auf. 50 ccm dieser Stärkelösung werden alsdann in einem Kolben auf 55° C. erwärmt, mit 5 ccm einer Malzextractlösung 5 g : 50 ccm versetzt und diese Mischung alsdann weiter auf der Temperatur von 55° C. erhalten. Nach fünf Minuten, nöthigenfalls in weiteren Zwischenräumen von fünf zu fünf Minuten, werden 4 ccm obiger Mischung in ein Reagensglas gethan und mit 1 ccm Jodlösung (0,1 g Jod, 0,2 g Jodkalium, 100 g Wasser) auf Stärke geprüft. Ein gutes Malzextract soll unter diesen Bedingungen nach 10, spätestens 15 Minuten keine Stärkereaction (Blaufärbung) mehr geben. Eine Bestimmung des Diastasegehaltes, ausdrückbar in absoluten Werthen, ist zur Zeit noch nicht ausführbar.

Als Gummiferment bezeichnet Wiesner ein diastatisches Enzym, welches in den Gummiarten und in den in Gummi- und Schleimmetamorphose begriffenen Geweben vorkommt. Durch dieses Ferment erfolgt nach Wiesner in der lebenden Pflanze die Umwandlung der Cellulose in Gummi (Arabin, Bassorin) oder Pflanzenschleim. F. Reinitzer stellt dies jedoch in Abrede. Es unterscheidet sich von der Diastase dadurch, dass es Stärke im Wesentlichen nur in Dextrin, und nur in geringem Umfang in eine reducirende Zuckerart verwandelt.

Kocht man etwas Gummi arabicum mit etwas Orcin und concentrirter Salzsäure, so färbt sich diese Flüssigkeit, in Folge des Gummifermentes (?), welches im Gummi arabicum enthalten ist, zunächst roth, dann violett und scheidet schliesslich einen tiefblau gefärbten, in Alkohol löslichen Niederschlag ab. Reine Diastase und reines Pepsin rufen unter diesen Bedingungen

keine Färbung hervor. Wird ferner 0,01 g Gummi arabicum mit einigen Tropfen einer wässerigen Phloroglucinlösung von 4 Proc. und 2 ccm concentrirter Salzsäure gekocht, so nimmt die Flüssigkeit, in Folge des Gummifermentes (?), rothe und violette Farbe an und scheidet dann einen dunkel gefärbten Niederschlag ab, der, in Alkohol vertheilt, violett gefärbt erscheint (Wiesner).

Als Laccase bezeichnet G. Bertrand ein der Diastase nahestehendes Ferment, welches in vielen Pflanzen, besonders aber dem Saft des Lackbaumes enthalten ist. Die Laccase scheidet sich aus, wenn der durch Einschnitte in die Stammrinde der zur Gattung Rhus gehörenden, im südöstlichen Asien vorkommenden Lackbäume gewonnene Saft mit Alkohol versetzt wird. Dieser Saft, welcher neben Laccase noch das in Wasser unlösliche, in Alkohol leicht lösliche, ölige Laccol enthält, wird von den Chinesen und Japanern zur Herstellung des prächtigen Firniss verwendet, mit welchem dieselben Möbel etc. überziehen. Die Laccase ist durch ein grosses Absorptionsvermögen für Sauerstoff und ein hierdurch bedingtes kräftiges Oxydationsvermögen ausgezeichnet.

Oxydirend wirkende Fermente, Oxydasen, Oxydationsfermente, sind von Bourquelot, Woods, Brown, Morris, Loew u. A. in zahlreichen niederen und höheren Pflanzen, sowie von Jaquet, Salkowski, Spitzer u. A. in verschiedenen thierischen Geweben und im Blute nachgewiesen worden.

Betulase ist ein in der Rinde von *Betula lenta* enthaltenes und daraus durch Glycerin extrahirbares Ferment, welches das Gaultherin (s. S. 1702) in Salicylsäure-Methyläther und Traubenzucker spaltet (Schneegans).

Papaïn (*Papayotinum*, Papayin, Pflanzenpepsin) ist das pepsinartig wirkende Ferment des Saftes der grünen Früchte, der Blätter und des Schaftes von *Carica Papaya*, einer in Südamerika heimischen, in anderen tropischen Ländern cultivirten Papayacee (Peckolt). Der aus Einschnitten in den Schaft, die Blätter oder die grünen Früchte in reichlichem Maasse ausfliessende Saft theilt sich beim Stehen in eine wässerige Schicht und in eine fleischige Masse. In der wässerigen Flüssigkeit ist die Hauptmenge des Fermentes enthalten; aus der fleischigen Masse wird durch Digeriren mit Wasser und Filtriren eine weitere Menge davon erhalten. Um dasselbe zu gewinnen, engt man die mit einander gemischten, filtrirten Flüssigkeiten, bei sehr gelinder Wärme, am besten im Vacuum, auf ein kleines Volum ein und fügt dann ein vielfaches Volum Alkohol zu. Der entstandene Niederschlag wird alsdann abermals in wenig Wasser gelöst, die klare Lösung mit Alkohol von Neuem gefällt und der Niederschlag endlich im Vacuum oder bei 30 bis 35° C. getrocknet. Das auf diese Weise bereitete Papaïn bildet eine amorphe, weissliche, in Wasser leicht lösliche, schwach adstringirend schmeckende Masse.

Eine weitere Reinigung des Papaïns kann durch Dialyse, wobei das Papaïn im Wesentlichen im Dialysator verbleibt, oder derartig bewirkt werden, dass man die Lösung desselben vorsichtig mit Bleiessig versetzt, um beigemengtes Eiweiss zu entfernen, und das Filtrat mit Schwefelwasserstoff entbleit. Da sich das gebildete Schwefelblei nur sehr schwer absetzt, so klärt man die Mischung, nach genügender Concentration im Vacuum, durch Zusatz von einigen Tropfen Alkohol und fällt endlich das Ferment durch weiteren Zusatz von Alkohol. Das derartig gereinigte Papaïn löst sich schon in wenig Wasser zu einer gummiartigen Masse vollständig auf. Die wässerige Lösung schäumt beim Schütteln und trübt sich beim Erhitzen, ohne zu coaguliren. Salzsäure und Salpetersäure rufen Fällungen hervor, die im

Ueberschuss des Fällungsmittels löslich sind. Phosphorsäure und Essigsäure fällen nicht, wohl aber Metaphosphorsäure, Essigsäure und Ferrocyankalium, Kupfersulfat, Gerbsäure, Pikrinsäure, Platinchlorid und Millon'sches Reagens. Bleiessig ruft nur eine Trübung hervor. 0,1 g des Fermentes vermag in schwach alkalischer Lösung, selbst nach dem Trocknen bei 100° C., 5 g und mehr (nach Wurtz sogar 200 g) feuchtes Fibrin energisch zu lösen. Das Papaïn ist an Stelle von Pepsin zur arzneilichen Anwendung empfohlen worden.

Prüfung. 0,1 g Papaïn, in 100 g Wasser gelöst, vermöge bei 30 bis 40° C., nachdem die Flüssigkeit mit Natriumcarbonat schwach alkalisch gemacht ist, 20 g frischen, zuvor schwach ausgepressten Blutfibrins innerhalb von vier Stunden zu lösen.

Als Invertin wird ein in der Hefe enthaltenes, in Wasser lösliches Ferment bezeichnet, welches die Fähigkeit besitzt, Rohrzucker in Invertzucker zu verwandeln (Hoppe-Seyler, Gunning, Donath u. A.). Dasselbe wird gewonnen, indem man lufttrockene, gepulverte Presshefe sechs Stunden lang auf 100 bis 105° C. erhitzt, die Masse alsdann mit Wasser auszieht und die klare Flüssigkeit mit dem fünf- bis sechsfachen Volum Alkohol von 95 Proc. fällt (Barth). Eine weitere Reinigung des Invertins lässt sich durch Dialyse seiner wässerigen Lösung erzielen (Osborne). Das Invertin ist ein weisses Pulver, welches mit Wasser eine beim Schütteln schäumende, klare Lösung liefert. In seinen Reactionen weicht das Invertin von den Eiweisskörpern wesentlich ab. Mit Essigsäure und etwas Kochsalz gekocht, erleidet die Lösung keine Trübung, ebenso wenig durch Ferrocyankalium. Bleiessig ruft eine starke Fällung hervor. Beim Kochen mit Salzsäure liefert das Invertin Mannose (Kölle). Invertirend wirkende Fermente, Invertasen, scheinen sich in vielen Pflanzen zu finden; ihr Verhalten zu den Disacchariden ist jedoch ein verschiedenes. Invertin spaltet nur Rohrzucker, andere Invertasen spalten auch Maltose, bezw. Milchzucker. Diese Invertasen werden als Glucasen, Maltasen, Lactasen etc. differenzirt.

Ueber die Zymase des Hefepresssaftes s. S. 255.

Bromelin ist ein pepsinähnliches Ferment, welches in der Ananasfrucht und anderen Bromeliaceenfrüchten vorkommt. Zur Darstellung desselben wird filtrirter Ananassaft unter 45° C. eingedickt, dann dialysirt und das im Dialysator Verbleibende mit Kochsalz gefällt. Das ausgeschiedene Ferment wird hierauf wieder gelöst, die Lösung nochmals dialysirt und schliesslich unter 45° C. eingedunstet. Das Bromelin ist ein weissliches, in Wasser lösliches, schwach säuerlich schmeckendes Pulver, welches bei 45 bis 50° C. auf Eiweissstoffe peptonisirend wirkt (Mosquera-Julia, Food).

VI. Toxalbumine.

Als „Toxalbumine" mögen im Nachstehenden eiweissartige Stoffe von starker physiologischer Wirksamkeit zusammengefasst werden, welche zum Theil im pflanzlichen und thierischen Organismus fertig gebildet vorkommen, zum Theil als Stoffwechselproducte pathogener Mikroorganismen anzusehen sind. Die chemische Kenntniss dieser im reinen Zustande kaum isolirten Toxalbumine ist vorläufig noch eine sehr lückenhafte.

Abrin ist das Toxalbumin der Samen *Abrus precatorius*, der Jequiritisamen. Zu dessen Darstellung werden die von der Schale befreiten, zerkleinerten Samen mit Kochsalzlösung von 4 Proc. extrahirt, die filtrirte, im Vacuum concentrirte Lösung wird alsdann mit Essigsäure angesäuert und

das Abrin durch Zusatz von Chlornatrium gefällt. Die ausgeschiedene Masse wird schliesslich durch Dialyse gereinigt (s. Ricin). Amorphes, gewöhnlich stark aschehaltiges, dem Ricin ähnliches, jedoch damit nicht identisches Pulver von stark giftigen Eigenschaften (Kobert, Hellin).

Ricin. Als „Ricin" bezeichnen Kobert und Stillmark den toxisch wirkenden, 2,8 bis 3 Proc. derselben betragenden Bestandtheil der Ricinussamen, von *Ricinus communis*. Das Ricin soll ein Eiweisskörper sein, der zur Gruppe der ungeformten Fermente gehört.

Zur Darstellung des Ricins werden enthülste, frische, zuvor stark ausgepresste Ricinussamen zerrieben und im Percolator mit Chlornatriumlösung von 10 Proc. erschöpft. Das filtrirte Percolat wird alsdann gleichzeitig mit Magnesiumsulfat und Natriumsulfat bei Zimmertemperatur gesättigt und hierauf kalt gestellt. Der gebildete weisse Niederschlag wird sodann von den ausgeschiedenen Salzen abgeschlämmt, gesammelt und unausgewaschen in einen Dialysatorschlauch aus Pergamentpapier gebracht. Letzterer wird zunächst drei Tage lang in gewöhnliches, hierauf drei Tage lang in destillirtes, oft zu wechselndes Wasser gehängt. Der Inhalt des Schlauches, welcher sich fest an die Wandungen ansetzt, ist mehrmals täglich abzukratzen, und falls sich die Poren des Schlauches verstopfen, in einen neuen Schlauch zu bringen. Die Temperatur ist so kühl zu halten, dass keine Fäulniss eintritt. Am Ende des Dialysationsprocesses trocknet man die restirende Masse über Schwefelsäure im Vacuum.

Das Ricin bildet zerrieben ein weisses, geruchloses, aschehaltiges, stark giftig wirkendes Pulver, welches sich leicht in Kochsalzlösung von 10 Proc. löst. Letztere Lösung giebt die Reactionen der Eiweisskörper.

Als Robin wird das in der Rinde von *Robinia Pseudacacia*, als Crotin (s. S. 679) das in den Samen von *Croton tiglium* enthaltene, stark giftige Toxalbumin bezeichnet (Kobert). Abrin, Ricin, Robin und Crotin fasst Kobert als pflanzliche Agglutinine, d. h. als Stoffe zusammen, welche die rothen Blutkörperchen zur Verklebung und Ausfällung bringen. Abrin, Ricin und Crotin bewirken auch ein Gerinnen der Milch.

Ueber die Toxalbumine, welche im Schlangengift und im Gifte der Spinnen enthalten sind, ist vorläufig wenig bekannt.

Thyrojodin, ein Spaltungsproduct des Thyreoglobulins, scheint der wirksame Bestandtheil der Schilddrüse des Schafes (*Glandula thyreoïdea*) und der daraus dargestellten Präparate zu sein. Zur Darstellung desselben kocht man zerkleinerte Schilddrüsen mit Schwefelsäure von 10 Proc. bis zur Lösung, sammelt den nach dem Erkalten der heiss filtrirten Flüssigkeit ausgeschiedenen braunen Niederschlag und kocht ihn wiederholt mit Alkohol von 85 Proc. aus. Aus dem Verdunstungsrückstand dieser alkoholischen Auszüge entfernt man das Fett durch Petroleumäther, löst das Ungelöste in Natronlauge von 1 Proc. und scheidet das Thyrojodin aus dieser Lösung mit verdünnter Schwefelsäure ab. Durch Wiederholung letzterer Operationen lässt sich das Thyrojodin noch weiter reinigen. Das Thyrojodin bildet ein braunes, amorphes, stark jodhaltiges (bis zu 9 Proc.) Pulver, welches fast unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol ist. Von verdünnten Aetzalkalien wird es leicht gelöst. Es liefert keine Eiweissreactionen (E. Baumann).

Auch die Schilddrüse des Menschen, sowie die Schilddrüse des Schweines enthalten eine dem Thyrojodin ähnliche Verbindung. Die Thymusdrüse des Rindes enthält dagegen kein Jod.

Das Thyrojodin findet, vermischt mit Milchzucker, arzneiliche Verwendung; das Thyrojodin-Bayer soll in 1 g die wirksame Substanz von 1 g Schilddrüse, bezw. 0,3 mg Jod enthalten.

Nach S. Fränkel enthält die Schilddrüse ausser Thyrojodin noch Thyreoantitoxin, einen krystallisirbaren, jodfreien Körper. Das sogenannte Thyraden soll beide Stoffe enthalten.

Als Thyreoïdin wird ein Schilddrüsenpräparat bezeichnet, welches durch 24stündige Extraction der zerkleinerten Schilddrüse des Schafes mit der zweifachen Menge Glycerin und Fällen des Auszuges mit Alkohol gewonnen wird (Vermehren). Die hierdurch ausgeschiedene Masse wird gesammelt, mit Alkohol ausgewaschen, mit Milchzucker verrieben und bei etwa 30° C. getrocknet.

Nach Notkin sind in der Schilddrüse zwei physiologisch wirksame Eiweisskörper enthalten, das giftige Thyreoproteïd und das fermentartige (enzymatische) Thyreoïdin. Letzteres wird als ein in Wasser lösliches Product von E. Merck als *Thyreoïdinum depuratum* in den Handel gebracht. Zur Darstellung dieses Präparates sollen die zerkleinerten Schilddrüsen zunächst längere Zeit mit Aether-Alkohol, zur Unlöslichmachung des Thyreoproteïds, behandelt, dann ausgepresst und hierauf mit stark verdünnter Alkalilösung extrahirt werden. Aus dem Filtrate soll dann das Thyreoïdin durch Zusatz von Säure und Aether-Alkohol gefällt werden. *Thyreoïdinum siccatum* besteht aus dem Pulver der bei mässiger Wärme getrockneten und entfetteten Schilddrüse des Schafes.

Ob die verschiedenen anderen thierischen Organe, welche jetzt als solche, im gepulverten Zustande, oder in Gestalt von Extracten arzneiliche Verwendung finden sollen, ebenfalls physiologisch wirksame Eiweissstoffe enthalten, ist nicht bekannt. Zu diesen isopathischen Präparaten zählt das Cardin, das Extract des Herzfleisches des Rindes; das Sequardin, das Spermin (s. S. 714) enthaltende Extract aus Stierhoden; das getrocknete Kalbsgehirn, *Cerebrum exsiccatum;* die getrockneten Nebennieren, *Glandulae suprarenales;* der getrocknete Hirnanhang des Rindes, *Hypophysis cerebri;* das getrocknete Ovarium von Kühen, *Ovarium siccatum;* die getrocknete Vorsteherdrüse des Stieres, *Prostata siccata;* die getrockneten Schaf- und Schweinsnieren, *Renes siccati;* die getrocknete Thymusdrüse des Kalbes oder des Schafes, *Thymus siccatus* etc.

Tuberculin. Das ursprüngliche, von Koch zur Bekämpfung der Tuberculose empfohlene Tuberculin bestand aus einer mit 40 bis 50 Proc. Glycerin versetzten Reincultur der Tuberkelbacillen, aus welcher letztere, nach ihrer Abtödtung durch Erhitzen auf 70 bis 100° C., unter Anwendung von Thonfiltern, möglichst entfernt waren. Eine derartige Flüssigkeit enthielt als wirksames Princip das Stoffwechselproduct der Tuberkelbacillen, ein Toxalbumin von grosser Giftigkeit, neben Mineralsalzen, Farbstoffen und Extractivstoffen, welche dem Nährboden der Bacillen entstammten. Das Tuberculin unterscheidet sich von den eigentlichen Toxalbuminen durch seine Beständigkeit bei höheren Temperaturen. In seinen Reactionen stellt es sich den Eiweisskörpern zur Seite. Um obiges Tuberculin weiter zu reinigen, fällte Koch dessen Lösung mit absolutem Alkohol, wusch den gebildeten Niederschlag wiederholt mit Alkohol von 60 Proc., dem schliesslich eine geringe Menge Kochsalzlösung zugefügt wurde. Durch Trocknen im Vacuum über Schwefelsäure resultirte hierbei ein hellgraues, in Wasser und in verdünntem Alkohol lösliches Pulver: gereinigtes Tuberculin.

Eine andere Reinigungsmethode des Tuberculins wandte Klebs insofern an, als er die in dem Rohtuberculin enthaltenen alkaloidartigen Stoffe durch Platinchlorid oder andere Agentien abschied. Hierbei wird das Tuberculin zwar mit ausgefällt, jedoch kann es diesen Niederschlägen durch Wasser wieder entzogen und aus letzteren Lösungen dann durch Alkohol von Neuem

abgeschieden werden: Tuberculoidin. Auch durch Dialyse ist versucht worden, die in dem Rohtuberculin enthaltenen Fremdkörper zu entfernen: Tuberculinsäure, Tuberculinose.

Das nach der *Pharmacop. germ. Ed. IV* officinelle *Tuberculinum Kochii* soll aus glycerinhaltigen Fleischbrüheculturen der Tuberkelbacillen durch Eindampfen auf ein Zehntel und darauf folgendes Filtriren erhalten werden. Dieses Tuberculin, welches eine klare, braune, 40 Proc. Glycerin enthaltende Flüssigkeit bildet, unterliegt der staatlichen Controle.

Antidiphtherin-Klebs ist das Stoffwechselproduct der Diphtheriebacillen. Seine Darstellung basirt im Allgemeinen auf demselben Princip, wie die des Tuberculins. In flüssigem Nährmedium gezüchtet, setzen sich die Reinculturen der Diphtheriebacillen nach einiger Zeit in Gestalt von zusammenhängenden Flocken zu Boden. Sie werden dann gesammelt, mit Glycerin von 20 Proc. extrahirt und durch Zusatz von etwas Orthokresol getödtet. Das Antidiphtherin dient zum Aufpinseln auf die erkrankten Stellen des Gaumens und des Rachens.

Als Malleïn wird ein aus Reinculturen des *Bacillus malleï* (Rotzbacillus) bereitetes Präparat bezeichnet, welches als diagnostisches Mittel zur Feststellung der Rotzkrankheit der Pferde dient. Dasselbe wird aus Reinculturen in einer ähnlichen Weise gewonnen, wie das Tuberculin (Adamkiewicz).

Diphtherieheilserum, Diphtherie-Antitoxin-Behring, *Serum antidiphtericum*. Zur Herstellung dieses Präparates werden junge, gesunde Pferde im Laufe von vier bis sechs Monaten durch Einspritzung von successive gesteigerten Dosen von Diphtheriegiftlösung (filtrirter, sterilisirter, alter Bouillonculturen des Diphtheriebacillus) gegen das Diphtherietoxin zunächst immun gemacht. Durch diese Behandlungsweise findet eine stetige Anreicherung an Diphtherieantitoxin in dem Blute dieser Thiere statt. Ist der gewünschte Antitoxingehalt des Blutes erreicht, so werden der Vena jugularis 1 bis 3 Liter Blut durch Canülen entnommen, letzteres in sterilisirten Maasscylindern aufgefangen und sofort 12 bis 14 Stunden lang auf 0^0 abgekühlt. Das hierdurch abgeschiedene klare Blutserum, welches das Diphtherie-Antitoxin enthält, wird alsdann abgegossen, hierauf mit 0,5 Proc. Phenol oder Orthokresol versetzt, auf Antitoxinwerth und Sterilität durch Thierversuche geprüft und schliesslich in kleine Flaschen abgefüllt. Eine weitere Entnahme von Blut findet dann je nach etwa acht Tagen noch zwei- bis dreimal, ohne erneute Einspritzung von Diphtherietoxin, statt. Hierauf muss dann, zur Erzeugung neuer Mengen von Diphtherietoxin, wieder eine mehrwöchentliche Einspritzung von Diphtherietoxinlösung bei den betreffenden Pferden stattfinden.

Als Maassstab für die Immunisirungseinheiten (I.-E.) des Diphtherieheilserums dient eine durch Bouilloncultur gewonnene Diphtherietoxinlösung, von der 0,01 ccm ein Meerschweinchen von 0,5 kg Gewicht innerhalb von fünf Tagen zu tödten vermögen. Von diesem Normalgifte wird 1 ccm durch 0,1 ccm des Normal-Diphtherieheilserums unschädlich gemacht. Ein Diphtherieheilserum, von dem 1 ccm ausreicht, um 200 ccm Normal-Diphtherietoxinlösung zu paralysiren, würde somit 200 Antitoxin-Normaleinheiten oder Immunisirungseinheiten im Cubikcentimeter enthalten, würde somit 200fach normal sein. Die Wirksamkeit und die Concentration des käuflichen Diphtherieheilserums ist nur durch Thierversuche zu constatiren. Die käuflichen Präparate, welche zum Theil in flüssiger, zum Theil in fester Form in den Handel gebracht werden, stehen unter staatlicher Controle.

Nach Ehrlich producirt der Diphtheriebacillus zwei Arten von Giftsubstanzen in etwa gleicher Menge, die Toxine und die Toxone, welche

beide durch Diphtherie-Antitoxin (Heilserum) unschädlich gemacht werden. Die Toxine (vielleicht auch die Toxone) sind keine einheitliche Substanzen, sondern zerfallen nach ihrer Bindungsfähigkeit gegen das Antitoxin in absteigender Reihe in Proto-, Deutero- und Tritoxine. Die Bindungsfähigkeit des am schwächsten wirkenden Tritoxins ist gegen Antitoxin jedoch immer noch erheblich stärker als die der Toxone. Jede Toxinart besteht weiter zu gleichen Theilen aus zwei Modificationen, die sich dem Antitoxin gegenüber zwar gleich, in der Beständigkeit aber verschieden verhalten.

Das in dem Heilserum enthaltene Antitoxin lässt sich aus seiner Lösung durch Sättigung derselben mit Magnesiumsulfat oder Ammoniumsulfat abscheiden. Die hierdurch erzielten Niederschläge können durch Dialyse weiter gereinigt werden.

Tetanus-Antitoxin ist ein gegen Starrkrampf empfohlenes Heilserum, dessen Bereitung auf ähnlichem Princip beruht, wie die des Diphtherieheilserums (Behring). Aehnliches gilt von dem Krebsheilserum von Emmerich und Scholl. Dagegen ist das Cancroïn-Adamkiewicz, welches ebenfalls zur Beseitigung von Carcinomen empfohlen ist, kein directes Bacterienproduct, sondern eine wässerige Lösung von Neurin (s. S. 712), die etwas Phenol und Citronensäure enthält.

Pepsin.

Pepsinum.

Das Pepsin ist besonders in dem von den Labdrüsen des Magens secernirten sauren Magensafte enthalten. Dasselbe besitzt die Fähigkeit, unter Mitwirkung von Säuren (besonders von Salzsäure), alle Eiweisskörper zu lösen und in Peptone (s. unten) umzuwandeln, sowie auch den Leim und die leimgebenden Gewebe der Nahrungsmittel in verdauliche, diffundirbare Producte überzuführen. Diese Umwandlungen finden am schnellsten bei einer Temperatur von 35 bis 40° C. statt. Wegen dieser die Verdauung befördernden Eigenschaft findet das Pepsin in grösserer oder geringerer Reinheit eine arzneiliche Anwendung. Seine Darstellung geschieht meist in chemischen Fabriken, und zwar nach Verfahren, deren Details nach Möglichkeit von den betreffenden Fabrikanten geheim gehalten werden.

Um das Pepsin aus der Magenschleimhaut in einer zum arzneilichen Gebrauche genügenden Reinheit zu isoliren, wende man einen Schweinemagen oder den Labmagen des Rindes um, wasche denselben nach Entfernung der Speisereste mit kaltem Wasser und schabe die Schleimhaut mit einem stumpfen Messer vollständig ab. Nach sorgfältiger Zerkleinerung extrahire man dieselbe mit etwa der vierfachen Menge Wasser, dem 5 Proc. Alkohol zugesetzt sind, filtrire die Flüssigkeit nach mehrstündigem Stehen von der häufig umgeschüttelten Masse ab, presse den Rückstand aus und verdunste die klaren Auszüge auf flachen Tellern im Vacuum oder bei einer 40° C. nicht übersteigenden Temperatur. Das auf diese Weise dargestellte Pepsin bildet eine hellbraune, amorphe, hygroskopische Masse von eigenthümlichem Brotrindengeruch, welche sich leicht in Wasser zu einer klaren, bei Gegenwart von Salzsäure energisch verdauend wirkenden Flüssigkeit löst. Aus der wässerigen Lösung wird das Pepsin durch Sättigung derselben mit Chlornatrium, sowie durch Zusatz von starkem Alkohol abgeschieden. Sammelt man das durch Chlornatrium abgeschiedene Pepsin auf einem leinenen Colatorium, presst es sanft aus, löst es von Neuem in Wasser und unterwirft dann die filtrirte Lösung der Dialyse, so verbleibt in dem Dialysator (das Pepsin diffundirt nicht durch die Membran) die Lösung eines wesentlich

reineren Pepsins, welche beim Verdunsten bei 40° C. oder besser im Vacuum ein haltbareres, nur sehr wenig hygroskopisches Präparat liefert.

Das Pepsin kann der abgeschabten Magenschleimhaut auch durch mehrtägige Digestion mit reinem Glycerin entzogen werden. Aus dieser Lösung wird es durch Eingiessen derselben in Alkohol wieder abgeschieden und kann durch Wiederholung dieser Operation weiter gereinigt werden.

Die Pepsine des Handels bestehen nur selten aus dem vorsichtig eingetrockneten, genügend gereinigten Verdauungssafte: *Pepsinum absolutum* —, sondern gewöhnlich aus Gemischen von letzterem Producte mit Milchzucker, Dextrin, Stärke etc. in sehr wechselnden Mengenverhältnissen.

Das reine, säurefreie Pepsin besitzt nicht die Fähigkeit, coagulirtes Eiweiss zu lösen und in Peptone überzuführen (passives Pepsin), es erlangt seine verdauende Kraft erst auf Zusatz einer freien Säure (actives Pepsin). Besonders wirksam erscheint es bei Gegenwart von Salzsäure, welche sich neben demselben im freien Zustande im natürlichen Magensafte findet. Indessen sind auch die meisten anderen Säuren, z. B. Schwefelsäure, Salpetersäure, Phosphorsäure, Essigsäure, Oxalsäure und Milchsäure bei genügender Verdünnung im Stande, im Verein mit Pepsin coagulirtes Eiweiss in Pepton überzuführen. Ein zu starker Säuregehalt, sowie das Vorhandensein zu reichlicher Mengen der durch die Verdauung erzeugten Peptone wirken hemmend auf die verdauende Kraft des Pepsins ein. Ist die Verdünnung der freien Säure eine normale (bei Salzsäure 0,2 Proc.) und werden die gebildeten Peptone durch Diffusion entfernt, so vermag eine sehr geringe Menge Pepsin die Verdauung eines sehr grossen Quantums von Eiweissstoffen bei 35 bis 40° C. innerhalb einer verhältnissmässig kurzen Zeit zu vollenden, vorausgesetzt, dass die freie Säure, welche bei der Peptonisirung gebunden wird, immer auf dem normalen Gehalt durch erneuten Zusatz erhalten bleibt. Beim Kochen wird die Lösung des Pepsins nicht getrübt, sie verliert aber ihre verdauende Kraft. Auch durch längere Aufbewahrung unter Alkohol, sowie in Berührung mit stärkeren Säuren oder mit Alkalien verliert das Pepsin seine Wirksamkeit. Die Pepsinwirkung wird ferner verhindert durch die Gegenwart von Alkohol, von Aetzalkalien, Metallsalzen etc. Durch Platinchlorid, Chlornatrium, neutrales und basisches Bleiacetat wird das Pepsin gefällt. Wahrscheinlich nur mechanisch wird es niedergeschlagen, wenn aus seinen Lösungen Calciumphosphat oder Cholesterin gefällt wird. Die Reactionen der Eiweisskörper scheinen dem reinen Pepsin zu fehlen. Fäulniss scheint nur von geringem Einfluss auf das Pepsin zu sein.

Der Werth der im Handel befindlichen Pepsine bemisst sich nach ihrer verdauenden, bezüglich eiweisslösenden Wirkung, welche dieselben bei Gegenwart von verdünnter Salzsäure auszuüben im Stande sind. Das käufliche Pepsin sei ein feines, fast weisses, nicht hygroskopisches Pulver von schwach brotartigem Geruch und süsslichem, hinterher etwas bitterlichem Geschmack, welches sich in der 20fachen Menge Salzsäure von 0,2 Proc. löst. Die guten Handelssorten des Pepsins lösen sich in 50 Thln. Wasser von 25° C. leicht und mit nur sehr geringer Trübung auf, so dass durch eine 1 cm dicke Schicht der umgeschüttelten Flüssigkeit fett gedruckte Schrift (z. B. die Ueberschriften der Pharmakopöeartikel) deutlich lesbar ist. Fügt man dieser neutral oder doch nur sehr schwach sauer reagirenden Lösung noch zwei Tropfen Salzsäure zu, so tritt sofort derartige Klärung ein, dass man die erwähnten Schriftzüge noch durch eine 10 cm dicke Flüssigkeitsschicht deutlich lesen kann. Um die verdauende Kraft zu bemessen, löse man 0,1 g Pepsin in 100 ccm Wasser von 50° C., dem 0,5 ccm Salzsäure von 25 Proc. zugesetzt sind, füge dieser Lösung 10 g coagulirten Eiweisses,

welches durch ein Sieb, das auf ein Quadratcentimeter zehn Maschen der Länge und Breite nach enthält, zu grobem Pulver zerrieben ist, zu und lasse das Gemisch unter wiederholtem Umschütteln eine Stunde lang bei 40° C. stehen. Es löse sich hierbei alles Eiweiss, bis auf wenige, weissgelbliche Häutchen auf. Zum Vergleich führe man denselben Versuch, unter den nämlichen Bedingungen, jedoch unter Anwendung von 0,2 g oder mehr guten Pepsins, aus. Zur Gewinnung des coagulirten Eiweisses lege man ein Hühnerei in kochendes Wasser, erhalte dann das Wasser zehn Minuten im Kochen, bringe hierauf das Ei sofort in kaltes Wasser, trenne das coagulirte Eiweiss von der äusseren Haut und dem Eidotter und reibe es durch ein Sieb (siehe oben). Um die Menge trockenen Eiweisses zu ermitteln, welche hierbei gelöst ist, sammele man das Ungelöste nach einstündiger Digestion auf einem gewogenen Filter, wasche es mit Wasser aus, trockene es dann sofort bei 100° C. bis zum constanten Gewicht und wäge es. Gleichzeitig wird von 10 g des zerriebenen, zu dem Versuche verwendeten Eiweisses ebenfalls durch Austrocknen bei 100° C. die Trockensubstanz bestimmt. Das in Lösung gegangene Eiweiss ergiebt sich dann aus der Differenz dieser beiden Trockensubstanzbestimmungen. Ein Pepsin, von dem 0,1 g 10 g coagulirten Eiweisses unter obigen Bedingungen lösen, wird häufig als ein 100procentiges, richtiger als ein 1 : 100 wirkendes, bezeichnet. Es giebt jedoch Handelspepsine, von denen 0,1 g 100 und mehr Theile coagulirten Eiweisses, bei Gegenwart einer entsprechenden Menge 0,15- bis 0,2procentiger Salzsäure, zu lösen vermögen. Um die verdauende Kraft derartiger stark wirkender Pepsine annähernd zu ermitteln, führe man obigen Verdauungsversuch unter Anwendung von 0,05, 0,01 g oder noch weniger von dem zu prüfenden Pepsin aus.

In ähnlicher Weise ist auch der nach der *Pharm. germ. Ed. IV* 2,4 : 100 bereitete Pepsinwein zu prüfen. Derselbe wird bereitet, indem man 24 Thle. Pepsin obiger Qualität mit 20 Thln. Wasser und 20 Thln. Glycerin zu einem dünnen Brei verreibt, diesem 3 Thle. Salzsäure von 25 Proc. zusetzt und die Mischung 24 Stunden unter wiederholtem Umschütteln stehen lässt. Hierauf fügt man 92 Thle. weissen Syrup, 2 Thle. Pomeranzentinctur und 839 Thle. Xereswein zu, lässt absetzen und filtrirt.

Das aus dem Magen des Strausses dargestellte Strauss-Pepsin, sowie das aus dem Kropf der Hühner bereitete Ingluvin sind dem gewöhnlichen Pepsin sehr ähnlich.

Der Pankreassaft, das Secret der Bauchspeicheldrüse, besitzt gleichzeitig die Fähigkeit, Eiweisskörper zu lösen und zu peptonisiren, Stärke in Maltose, Isomaltose und Dextrin zu verwandeln und Fette in Glycerin und Fettsäuren zu spalten. Das Pankreassecret ist kein einheitliches Ferment, sondern setzt sich zusammen 1. aus dem eigentlichen Pankreatin (Myopsin oder Trypsin), einem peptonisirenden Ferment, 2. aus Amylopsin (Pankreasdiastase), einem saccharificirenden Ferment, und 3. aus Steapsin, einem die Fette zerlegenden Ferment. Die Wirksamkeit des Pankreassaftes der verschiedenen Thiere ist nach den verschiedenen Richtungen hin eine sehr verschiedene. Am gleichartigsten scheint der Schweinepankreas zu wirken. Zur Gewinnung des normalen Bauchspeichels bedient man sich der Anlegung von Fisteln, aus welchen direct oder durch eingelegte Canülen das Secret aufgesammelt wird. Das normale Bauchspeicheldrüsensecret ist klar, farblos, geruchlos, von syrupartiger Consistenz und schwach alkalischer Reaction. Es erstarrt beim Stehen gallertartig; beim Erhitzen coagulirt es. Starke Mineralsäuren bewirken ebenfalls Coagulation, während Essigsäure, Milchsäure, sehr verdünnte Salzsäure und Aetzalkalien keine Fällung hervorrufen. Durch Alkohol entsteht ein Niederschlag.

Zur Darstellung des Pankreatins zerkleinert und zerreibt man den Pankreas eines frisch geschlachteten Thieres (am besten Schweines), nachdem das anhaftende Fett und die umgebenden Häute möglichst entfernt sind, versetzt die breiige Masse mit Wasser, presst sie aus und versetzt die colirte Flüssigkeit mit Alkohol. Der Niederschlag wird alsdann gesammelt, mit Dextrin oder Milchzucker vermischt und bei mässiger Wärme getrocknet. Auch durch Verdunsten des wässerigen Pankreasauszuges auf flachen Gefässen, bei einer 40° C. nicht übersteigenden Temperatur, am geeignetsten im Vacuum, kann das Pankreatin gewonnen werden. In letzterem Fall bleibt das Pankreatin als eine gelbliche, eigenthümlich fleischartig riechende Masse zurück, welche grösstentheils in Wasser löslich ist.

Reiner wird das Pankreatin nach Kühne erhalten, wenn man obige Alkoholfällung in Wasser von 0° auflöst, nach dem Filtriren abermals mit absolutem Alkohol fällt und den Niederschlag von Neuem in Wasser löst. Durch Zusatz von 1 Proc. Essigsäure scheidet sich aus letzterer Lösung ein Eiweisskörper: Leukoid, aus. Das Filtrat hiervon, abermals mit Alkohol gefällt, liefert noch ein unreines Pankreatin, welches nur durch wiederholtes Lösen in Wasser und Fällen durch Alkohol, schliesslich durch Dialyse und Fällung der im Dialysator verbleibenden wässerigen Lösung mit Alkohol vollständig gereinigt werden kann. Durch Verdunsten der wässerigen Lösung des derartig gereinigten Pankreatins im Vacuum oder unter + 40° C. resultirt eine blass strohgelbe, durchsichtige, elastische Masse, welche leicht löslich in Wasser, jedoch unlöslich in Glycerin ist. Das weniger reine Pankreatin ist in Glycerin löslich. Durch Aufkochen der wässerigen Lösung wird das Pankreatin zersetzt. Die wässerige Lösung dieses Pankreatins verdaut Fibrinflocken fast momentan, unter successiver Bildung von Albumosen, Pepton, Leucin, Tyrosin und anderen Körpern. Das Pankreatin übt diese Wirkung, im Gegensatz zu dem Pepsin, welches nur in saurer Lösung verdauend wirkt, jedoch nur in neutraler oder schwach alkalischer Lösung aus (vergl. S. 1812).

Die *Massa Pancreatica Engesser* besteht aus gepulverter Pankreasdrüse, das *Pancreatinum glycerinatum* aus einem Glycerinauszug desselben.

Der Werth der im Handel befindlichen Pankreaspräparate bemisst sich nach ihrer fermentirenden Kraft. 0,1 g guten Pankreatins, gelöst in 50 g Wasser, sollen bei 40° C. 10 g coagulirtes, durch ein 1 mm weites Sieb zerriebenes Eiweiss innerhalb von sechs Stunden nahezu lösen und einen aus 30 g Stärke und 500 g Wasser bereiteten Kleister bei 40° C. innerhalb 15 bis 20 Minuten vollständig verflüssigen und in eine leicht filtrirbare, glycosereiche Flüssigkeit verwandeln. Obige Mischungen sind durch zeitweiligen Zusatz von etwas Natriumbicarbonatlösung stets neutral oder schwach alkalisch zu halten.

Als Ptyalin bezeichnet man das Ferment des menschlichen Speichels, welches die Fähigkeit besitzt, Stärke in Maltose und Isomaltose zu verwandeln (s. S. 846). Man erhält es, wenn man frischen gemischten menschlichen Speichel mit Phosphorsäure stark ansäuert, die Mischung mit Kalkwasser bis zur schwach alkalischen Reaction versetzt und den aus Calciumphosphat, den mechanisch niedergerissenen Eiweisskörpern und dem Ptyalin bestehenden Niederschlag mit Wasser auszieht. Aus dieser wässerigen Lösung scheidet Alkohol das Ptyalin in zarten, weissen Flocken ab (Cohnheim).

Das Labferment, Chymosin, wird von der gesunden Magenschleimhaut des Menschen, des Kalbes, des Schafes und wahrscheinlich auch anderer Säugethiere, neben Pepsin, secernirt. Zum Theil scheint es hierbei erst durch Einwirkung von Säure aus einem besonderen Zymogen (Ferment-

bildner) zu entstehen. Das Labferment, dessen Kenntniss eine sehr lückenhafte ist, wird gewöhnlich durch Extraction des zerkleinerten Kälbermagens gewonnen. Durch Erhitzen dieser Lösung, besonders bei Gegenwart von etwas Säure, wird das Ferment zerstört. Im reinen Zustande soll es nicht die Reactionen der Eiweisskörper liefern. Ueber die Wirkungsweise des Labfermentes s. S. 1790.

Labessenz, *Liquor seriparus*. Zur Darstellung der Labessenz eignen sich nach Soxhlet nur Labmagen von Saugkälbern, die zur Vermeidung von Gallertbildung im aufgeblasenen Zustande zuvor möglichst rasch an der Luft getrocknet sind. Von diesen, wenn möglich drei Monate lang aufbewahrten Magen wird der faltenlose Theil (das sich verjüngende Ende desselben) von der eingeschnürten Stelle an als fermentarm beseitigt. 100 g der zerkleinerten, getrockneten Labmagen werden dann mit einer Lösung von 50 g Kochsalz und 40 g Borsäure in 100 g Wasser, unter zeitweiligem Umschütteln, fünf Tage lang bei gewöhnlicher Temperatur extrahirt, die Flüssigkeit hierauf noch mit 50 g Kochsalz versetzt und nach dem Absetzen filtrirt. Es resultirt hierbei eine Flüssigkeit, von der anfänglich 1 ccm (nach Verdünnung mit 50 ccm Wasser) 18000 ccm Milch von 35° C. innerhalb von 40 Minuten coagulirt. Nach Verlauf von zwei Monaten findet unter diesen Bedingungen nur noch eine Coagulation von 10000 ccm Milch in 40 Minuten oder von 1000 ccm Milch in fünf Minuten statt.

Peptone.

Peptone werden die wasserlöslichen Producte genannt, in welche sämmtliche Eiweisskörper durch die Einwirkung des Magensaftes, der salzsäurehaltigen Lösung des Pepsins, des Pankreatins, des Papaïns und vielleicht noch anderer Fermente bei 35 bis 40° C. übergeführt werden. Allem Anschein nach liefern die verschiedenen Eiweisskörper auch verschiedene, wenn auch in ihren wesentlichsten Eigenschaften übereinstimmende Peptone, wobei jedoch nicht ausser Acht zu lassen ist, dass auch die Eigenschaften und die Zusammensetzung eines und desselben Peptons mehr oder minder verändert werden kann, je nachdem das betreffende Ferment längere oder kürzere Zeit darauf einwirkt. Der Bildung der Peptone aus Eiweissstoffen scheint die Bildung von Acidalbuminen oder Syntoninen (s. S. 1793) vorauszugehen, die dann ihrerseits durch Aufnahme von Wasser, durch Hydratation, allmählich in Peptone verwandelt werden. Als Zwischenglied zwischen den Eiweissstoffen und den Peptonen sind die Albumosen (s. S. 1788) zu betrachten. Peptone können auch bei der hydrolytischen Zersetzung der Eiweisskörper durch Säuren und Alkalien, sowie bei der Fäulniss derselben gebildet werden. In ihrer Zusammensetzung weichen die Peptone von der des Eiweissstoffes, aus welchem sie gebildet wurden, insofern ab, als sie weniger Kohlenstoff (47 bis 49 Proc.) enthalten. Sie scheinen die geeignete Form zu sein, in welcher die an und für sich undiffundirbaren Eiweissstoffe in Folge des Verdauungsprocesses in die circulirenden Säfte des menschlichen oder thierischen Organismus gelangen, um dort unmittelbar wieder in eigentliche Eiweisskörper zurückverwandelt zu werden. Die Rückverwandlung von Pepton in Eiweiss wird auch durch wasserentziehende Agentien bewirkt. Es ist jedoch unentschieden, ob das aus einem bestimmten Eiweissstoff, z. B. aus dem Albumin oder aus Fibrin entstehende Pepton ein chemisches Individuum oder ein Gemisch mehrerer Verbindungen ist.

Die verschiedenen, nach ihrer Abstammung und nach Art des Fermentes als Albumin-, Fibrin-, Caseïn-, Fleischpepton und Pepsin-, Pankreas-, Papaïnpepton unterschiedenen Peptone stimmen darin überein,

dass sie in Wasser und in verdünntem Alkohol leicht löslich sind und beim Verdunsten ihrer Lösungen als amorphe, hornartige, hygroskopische Masse zurückbleiben. In starkem Alkohol und in Aether sind sie unlöslich. Aus neutraler wässeriger Lösung werden daher die Peptone durch starken Alkohol in Gestalt von zusammenfliessenden Flocken gefällt, welche jedoch auch nach langer Aufbewahrung unter Alkohol ihre Löslichkeit in Wasser nicht verlieren. Die wässerigen Lösungen diffundiren im Gegensatz zu den Eiweisskörpern leicht durch thierische, schwer durch pflanzliche Membran. Die Peptonlösungen lenken den polarisirten Lichtstrahl nach links ab, jedoch ist die Ablenkung für Peptone verschiedenen Ursprungs eine verschieden starke. Durch Kochen werden die Peptonlösungen nicht coagulirt; durch mehrstündiges Erhitzen von trockenem Eiweisspepton wird eine Substanz gebildet, welche die Reactionen der Hemialbumose giebt. Durch Ammoniumsulfat und durch die Neutralsalze der Alkalimetalle werden die Peptone aus ihren Lösungen nicht gefällt, ebensowenig rufen Salzsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure und Essigsäure weder in der Kälte, noch in der Wärme eine Fällung hervor. Auch Essigsäure und Ferrocyankalium bewirkt keinen Niederschlag. Metaphosphorsäure, Phosphowolframsäure, Phosphomolybdänsäure (bei Gegenwart von freien Säuren), Gerbsäure, Pikrinsäure, Quecksilberchlorid, Quecksilberoxydnitrat, Quecksilberjodid-Jodkalium, Goldchlorid, Platinchlorid, Silbernitrat und wenig Ammoniak, Bleiacetat und Ammoniak rufen in Peptonlösung Fällungen hervor. Mit Eisenoxydsalzen geben sie in verdünnten Lösungen keinen Niederschlag; Bleiessig veranlasst eine Trübung oder Fällung. Fügt man zu einer Peptonlösung zunächst Natronlauge und dann tropfenweise unter Umschütteln Kupfersulfatlösung von 2 Proc. zu, so nimmt die Mischung, ähnlich wie bei den Eiweissstoffen (s. S. 1777), zunächst eine rosa, dann eine violette Farbe an: Biuret-, Alkophyrreaction —. Diese Reaction ist ähnlich der eigentlichen Biuretreaction (vergl. S. 784), jedoch nicht damit identisch.

Nach Schützenberger und nach Kühne liefert das Eiweiss, wenn es der Einwirkung von verdünnten Mineralsäuren oder von Enzymen ausgesetzt wird, als Spaltungsproducte zwei Hauptgruppen von neuen Eiweissstoffen, die Antigruppe und die Hemigruppe, von denen sich die erstere durch grössere Widerstandsfähigkeit auszeichnet, als die letztere. Dem entsprechend nimmt Kühne auch zwei Hauptgruppen von Albumosen, Antialbumosen und Hemialbumosen, und zwei Hauptgruppen von Peptonen, Antipeptone und Hemipeptone, an. Bei der Pepsinverdauung entsteht nach Kühne, ausser verschiedenen Albumosen, ein Gemenge von Anti- und Hemipepton: Amphopepton genannt. Bei der Verdauung mit Pankreatin werden zunächst ebenfalls Albumosen und hieraus Peptone gebildet, jedoch soll bei weiterer Einwirkung das Hemipepton alsbald in Leucin, Tyrosin etc. gespalten werden, während das Antipepton unverändert bleibt. Bei genügend langer Pankreasverdauung soll nach Kühne somit nur ein Pepton, das Antipepton, resultiren. Nach Kutscher ist die Beständigkeit des Antipeptons nur eine relative, da es bei längerer Einwirkung von Pankreatin auch in einfachere Verbindungen, wie Lysin, Arginin, Histidin etc. gespalten wird. Die Eiweisskörper werden somit durch Pankreatin, bei genügend langer Einwirkung, schliesslich in dieselben Producte zerlegt, wie durch Mineralsäuren (s. S. 1775).

Einige Eiweissstoffe, die Glycoproteïde (Mucin und verwandte Stoffe), liefern bei der Spaltung, ausser der Anti- und Hemigruppe, noch eine dritte Gruppe, eine Kohlehydratgruppe, aus der bei weiterer Zersetzung, neben anderen Körpern, Glucosamin, Glucose etc. resultirt.

Für den Nachweis der Peptone im Harn ist es erforderlich, dass derselbe frei von Eiweiss (vergl. S. 1785) und von grösseren Mengen von Mucin ist (durch Essigsäure nicht getrübt wird, s. S. 819 und 1785). Zur Entfernung des Eiweisses (und gleichzeitig auch des Mucins) versetzt man 500 ccm des zu prüfenden Harns in einer geräumigen Porcellanschale mit so viel einer Lösung von Natriumacetat und concentrirter Eisenchloridlösung, dass die Flüssigkeit eine dunkel blutrothe Farbe annimmt, fügt hierauf so viel Natronlauge zu, dass nur noch eine sehr schwach saure Reaction verbleibt, kocht dann auf und filtrirt. Das Filtrat darf, mit Essigsäure und Ferrocyankalium versetzt, weder eine weissliche Trübung, noch eine blaue Färbung geben.

Ist der zu prüfende Harn nur mucinhaltig, so versetze man ihn mit so viel Bleiessig, dass ein dichter, flockiger Niederschlag entsteht, und filtrire alsdann.

Um sich überhaupt von der Anwesenheit von Peptonen zu überzeugen, versetze man eine Probe des eiweiss- und mucinfreien Harns mit $^1/_5$ Vol. Essigsäure und dann mit Phosphowolframsäurelösung (s. unten), die mit Essigsäure angesäuert ist. Bleibt die Lösung auch nach längerem Stehen völlig klar, so ist der Harn peptonfrei; tritt dagegen sofort oder nach zehn Minuten eine milchige Trübung ein, so kann der Harn Pepton enthalten. In letzterem Fall versetzt man den eiweiss- und mucinfreien Harn (etwa 500 ccm) mit $^1/_{10}$ Vol. concentrirter Salzsäure, fügt alsdann so viel von einer sauren Lösung von Phosphowolframsäure[1]) zu, bis kein Niederschlag mehr entsteht, und filtrirt sofort die entstandene Fällung ab. Der Niederschlag wird hierauf mit verdünnter Schwefelsäure (von 3 bis 5 Proc. H^2SO^4) ausgewaschen, noch feucht mit überschüssigem, festem Barythydrat innig verrieben, mit wenig Wasser bei gelinder Wärme digerirt, bis die anfängliche Grünfärbung in ein reines Gelb übergegangen ist, und die Mischung schliesslich filtrirt. Das Filtrat dient alsdann zur Anstellung der Alkophyrreaction (s. oben). Zu diesem Zweck kann man entweder den überschüssigen Baryt erst mit Schwefelsäure unter Vermeidung eines Ueberschusses ausfällen, das Filtrat einengen und dann mit Natronlauge und Kupfersulfatlösung prüfen (vergl. oben), oder, was kürzer ist, man fügt zu dem barythaltigen Filtrat direct einige Tropfen verdünnter Kupfersulfatlösung, filtrirt nach dem Umschütteln und betrachtet das Filtrat in 4 bis 5 cm dicker Schicht. Rosenrothe oder violette Färbung zeigt die Gegenwart von Pepton an. Auch durch Millon'sches Reagens lässt sich in dem eiweiss- und mucinfreien Filtrat das Pepton durch die bereits in der Kälte auftretende Rothfärbung nachweisen (Hofmeister).

Nach Salkowski lässt sich das Pepton im Harn auch in folgender Weise nachweisen: 50 ccm Harn werden, nach Zusatz von 5 ccm Salzsäure von 25 Proc., mit Phosphowolframsäure ausgefällt und die Mischung erhitzt, bis sich der Niederschlag in eine harzartige Masse verwandelt hat. Die überstehende Flüssigkeit wird hierauf möglichst vollständig abgegossen, die Harzmasse zweimal mit Wasser abgewaschen und dann in 8 ccm Wasser,

[1]) Die Phosphowolframsäurelösung wird bereitet, indem man zu einer kochenden, wässerigen Lösung von käuflichem, wolframsaurem Natrium Phosphorsäure bis zum Auftreten der sauren Reaction setzt, die Flüssigkeit nach dem Erkalten mit Essigsäure, bezüglich Salzsäure stark sauer macht und nach 24stündigem Stehen filtrirt (A). Auch durch Lösen von 200 g wolframsauren Natriums und 120 g phosphorsauren Natriums in 1000 ccm Wasser und Versetzen dieser Lösung mit 100 ccm concentrirter Schwefelsäure kann die Phosphowolframsäurelösung bereitet werden (B).

unter Zusatz von 0,5 ccm Natronlauge von 1,16 specif. Gewicht gelöst. Die erhaltene, blau gefärbte Lösung wird hierauf auf dem Drahtnetz erwärmt, bis sie schmutzig graugelb oder gelb geworden ist, nach dem Erkalten filtrirt (F) und tropfenweise mit Kupfersulfatlösung von 2 Proc. versetzt: Alkophyrreaction —. Da urobilinreiche Harne (vergl. S. 806) auch die Biuretreaction liefern, so ist die Lösung (F) vor dem Kupfersulfatzusatz davon zu befreien. Man säuere die Lösung (F) mit Salzsäure schwach an, schüttele sie mit Chloroform, worin sich das Urobilin löst, aus, und führe dann erst die Biuretreaction aus. Eiweiss oder viel Schleim enthaltende Harne müssen vor der Prüfung davon, wie oben angegeben, befreit werden.

Das aus Fleisch, Eiweiss, Caseïn und Fibrin bereitete Pepton findet wegen seiner leichten Verdaulichkeit als Nahrungsmittel für Kranke, sowie zu Klystiren Verwendung. Die käuflichen Peptone, welche gewöhnlich durch Pepsinverdauung der betreffenden Eiweisskörper dargestellt sind, enthalten Albumosen und Amphopepton meist in sehr wechselnden Mengenverhältnissen. Einige Handelspeptone werden auch durch Verdauung von Fleisch mit Pankreatin oder mit Papayotin, sowie durch Einwirkung von überhitztem Wasserdampf auf Fleisch, dem eine geringe Menge Salzsäure zugesetzt ist, dargestellt.

Peptonum carneum. Um Pepton aus Fleisch darzustellen, verwandle man 1000 Thle. fett- und knochenfreien Muskelfleisches (vom Rind) durch Zerhacken in eine möglichst feine, gleichartige Masse, füge 2000 Thle. Wasser, 30 Thle. Salzsäure von 25 Proc. und 5 Thle. officinellen Pepsins zu, und überlasse die Mischung bei 35 bis 40° C. so lange sich selbst (zwei bis drei Tage), bis die Muskelfaser gelöst ist. Die colirte Flüssigkeit wird hierauf genau mit Natriumcarbonatlösung neutralisirt, eine kurze Zeit auf 100° C. erhitzt, nach dem Absetzen abermals colirt oder nach Zusatz von etwas Alkohol filtrirt und die klare Flüssigkeit bei mässiger Wärme bis zum Syrup eingeengt. Ein ähnliches Peptonpräparat scheint das Witte'sche Pepton zu sein.

Das im Handel befindliche Sander'sche Pepton soll aus Ochsenfleisch, durch künstliche Verdauung mittelst Ochsenpankreas, dargestellt werden. Ueber die Darstellungsweise des Koch'schen und des früher Kemmerich'schen, jetzt Liebig'schen Fleischpeptons, welche in dem hohen Gehalte an Extractivstoffen an das Fleischextract erinnern, ist nichts Näheres bekannt.

Peptonum carnatum, Fibrinpepton mit Fleischextract. Zur Darstellung von Fibrinpepton bringe man 100 Thle. frischen, gewaschenen Blutfibrins mit 500 Thln. Wasser, 10 Thln. Salzsäure von 25 Proc. und 0,5 Thln. officinellen Pepsins zusammen, überlasse die Mischung bei 35 bis 40° C. unter öfterem Umrühren so lange sich selbst, bis alles Fibrin gelöst ist, und behandle alsdann die resultirende Flüssigkeit, wie unter *Peptonum carneum* erörtert ist. Dem auf diese Weise gewonnenen, zur Syrupconsistenz eingedampften Pepton wird gewöhnlich ein Zusatz von 5 Proc. Fleischextract gemacht. In ähnlicher Weise kann auch aus gekochtem und genügend zerkleinertem Hühnereiweiss ein Eiweisspepton, *Albumen peptonatum*, bereitet werden. Der aus Hühnereiweiss, nach anderen Angaben aus Eigelb dargestellte Nährstoff-Heyden besteht aus einem Gemisch von Albumosen und Alkalialbuminat.

Als Somatose wird von F. Bayer u. Comp. in Elberfeld ein aus Fleisch durch künstliche Verdauung hergestelltes, im Wesentlichen aus Albumosen bestehendes Präparat in den Handel gebracht, von dem 5 g 50 g Ochsen-

fleisch entsprechen sollen. Die Somatose bildet ein schwach gelb gefärbtes, geruch- und geschmackloses Pulver, welches leicht in Wasser löslich ist. Milchsomatose wird in entsprechender Weise aus Caseïn bereitet.

Denaeyer's flüssiges Pepton soll aus Rindfleisch durch Pepsin-Salzsäureverdauung hergestellt werden. Dasselbe enthält nach A. Stutzer 21,55 Proc. Trockensubstanz, bezw. 2,54 Proc. Salze, 10,58 Proc. Albumosen, 1,33 Proc. Pepton, 1,98 Proc. Leimpepton, 0,75 Proc. Leim, 2,35 Proc. stickstoffhaltige und 2,02 Proc. stickstofffreie Extractivstoffe (1892).

Auch die Maggi'sche Peptonnahrung, das Pepton-Aschmann, das Pepton-Finzelberg, sowie verschiedene amerikanische Peptonpräparate scheinen unter Anwendung von Pepsin-Salzsäure dargestellt zu sein.

Caseïn-Pepton. Das aus der Milch abgeschiedene und ausgewaschene Caseïn wird entweder durch Behandeln mit Wasser unter Druck oder durch Zusatz von Pepsin oder pepsinhaltigen Stoffen in saurer Lösung peptonisirt. Das ausgeschiedene Nucleïn wird von der erzielten Caseïnpeptonlösung getrennt, die letztere dann neutralisirt und bei mässiger Wärme eingedampft. Ein Caseïn-Pepton ist auch das von Weyl-Merck hergestellte.

Zu den mit Hülfe pflanzlicher Fermente hergestellten Peptonpräparaten gehören z. B. Cibil's Papaya-Fleischpepton und das Malto-Pepton von Brunn; bei letzterem soll das peptische Ferment des Sauerteigs Verwendung finden.

Hefe-Pepton wird aus getrockneter, reiner Bierhefe durch Einwirkung von Pepsin-Salzsäure in ähnlicher Weise, wie das Fleisch-Pepton gewonnen (Peeters). Dieses Pflanzenpepton soll 72 Proc. Eiweissstoffe, 12 Proc. Asche und 10 Proc. Wasser enthalten.

Um die nach den vorstehenden Angaben bereiteten Peptone von dem beigemengten Chlornatrium zu befreien, bringe man die neutrale, klare Flüssigkeit auf einen oder mehrere mit Pergamentpapier bespannte Dialysatoren und wechsle die Aussenflüssigkeit so lange mehrmals täglich, bis kein Chlornatrium mehr darin nachzuweisen ist. Die durch Diffusion verloren gehende Menge Pepton ist nur eine sehr geringe. Zur weiteren Reinigung kann man alsdann die chlornatriumfreie Peptonlösung bei mässiger Wärme concentriren, die Flüssigkeit mit viel starkem Alkohol fällen, das ausgeschiedene Pepton mit Alkohol und Aether waschen, es hierauf von Neuem in wenig Wasser lösen und die Lösung bei niederer Temperatur verdunsten (*Peptonum siccum*).

Bei der Prüfung der Handelspeptone bestimmt man den Wassergehalt durch Trocknen von 2 g bei 100° C. bis zum constanten Gewicht, den Aschengehalt, wie unter Milch angegeben ist (aus der zur Wasserbestimmung verwendeten Probe), das Fett, die unlöslichen Eiweissstoffe, die durch Kochen gerinnbaren Eiweissstoffe, die Menge der Albumosen und die Peptonmenge.

Zur Fettbestimmung trocknet man 5 bis 10 g Pepton mit Sand ein und extrahirt dann im Soxhlet'schen Apparat mit Aether (s. Milch).

Zur Ermittelung der unlöslichen Eiweissstoffe löst man 10 g festen, bezw. 25 g flüssigen Peptons in der zehnfachen Menge Wasser, filtrirt das Ungelöste ab, wäscht es aus, trocknet es und bestimmt darin (mit dem Filter) den Gehalt an Stickstoff nach Kjeldahl (s. S. 13). Durch Multiplication mit 6,25 ergiebt sich dann die Menge der unlöslichen Eiweissstoffe. Das Filtrat von den unlöslichen Eiweissstoffen wird hierauf mit Essigsäure angesäuert und gekocht; scheiden sich hierbei Eiweissflocken aus, so werden dieselben abfiltrirt und wird darin, wie oben erörtert, ebenfalls der Stickstoff-

gehalt ermittelt. Letzterer × 6,25 ergiebt das durch Kochen gerinnbare Eiweiss.

Zur Bestimmung der Albumosen verfährt man nach J. König und A. Bömer folgendermaassen: 50 ccm der von unlöslichem und gerinnbarem Eiweiss in obiger Weise befreiten wässerigen Lösung (1 bis 2 g des trockenen Peptons enthaltend) wird mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und in der Kälte mit gepulvertem Zinksulfat so lange versetzt, bis eine kleine Menge davon ungelöst bleibt. Die ausgeschiedenen Albumosen sind alsdann zu sammeln, mit kalt gesättigter Zinksulfatlösung auszuwaschen und ist darin ebenfalls, wie oben erörtert, der Stickstoffgehalt zu ermitteln. Letzterer × 6,25 ergiebt dann die Menge der Albumosen.

Eine genaue Ermittelung des eigentlichen Peptons in den käuflichen Peptonpräparaten ist zur Zeit kaum ausführbar. Zur Bestimmung desselben dient das zinksulfathaltige Filtrat der Albumosen (s. oben). Letzteres wird zu diesem Zweck stark mit Schwefelsäure angesäuert und mit phosphowolframsaurer Natriumlösung B (s. S. 1817) so lange vermischt, als noch ein Niederschlag entsteht. Letzterer wird abfiltrirt, mit verdünnter Schwefelsäure (1 : 3) ausgewaschen, sammt Filter noch feucht in einen Kolben gebracht und darin der Stickstoffgehalt nach Kjeldahl (s. S. 13) ermittelt. Durch Multiplication mit 6,25 berechnet man die Menge des Peptons. Obschon die Peptone nur 15,6 Proc. Stickstoff enthalten, so ist doch die den Eiweisskörpern (= 16 Proc. N) entsprechende Zahl 6,25 zur Berechnung zu benutzen, da mit dem phosphowolframsauren Natrium auch noch andere stickstoffhaltige Körper (Fleisch- und Xanthinbasen) gefällt werden. Die Gesammtresultate sind daher nur höchstens annähernde. Handelt es sich nur um einen qualitativen Nachweis von wirklichem Pepton, so kann obiger Phosphowolframsäureniederschlag auf Pepton geprüft werden, wie S. 1817 angegeben ist.

Eine exacte Bestimmung des Leims und des Leimpeptons in den käuflichen Peptonpräparaten ist nur schwierig auszuführen (vergl. A. Stutzer, Zeitschrift für analyt. Chemie, Bd. 31, 501 und Bd. 34, 372 und 568, sowie den Artikel Gelatine).

Zur Bestimmung des organischen Gesammtstickstoffs ermittele man nach Kjeldahl (s. S. 13), unter Anwendung von 1 bis 2 g trockenen Peptons, den Stickstoffgehalt und ziehe hiervon die Menge des als Ammoniaksalz vorhandenen Stickstoffs ab. Der Ammoniakstickstoff ist aus einer besonderen Probe (4 bis 5 g) durch Destillation mit Wasser und Magnesia usta oder besser Baryumcarbonat zu ermitteln.

Eine annähernde Trennung und Bestimmung der verschiedenen Eiweisskörper lässt sich in den Handelspeptonen und in dem Fleischextract durch Alkohol bewirken. 5 g festen Peptons oder Fleischextractes werden zu 20 ccm in Wasser gelöst und hierzu allmählich, unter fortwährendem Umrühren, 200 ccm absoluter Alkohol gesetzt. Bei flüssigen Peptonen oder Extracten (z. B. Cibil's Fleischextract) sind direct 20 g in dieser Weise zu behandeln. Hierdurch werden im Wesentlichen Leim, Albumosen neben etwas Pepton und Fleischbasen abgeschieden. Der Niederschlag (A) ist hierauf zu sammeln, mit Alkohol von 90 Proc. auszuwaschen und darin nach Kjeldahl der Stickstoffgehalt zu ermitteln.

Der aus einer zweiten Probe (5 g, bezüglich 20 g) in gleicher Weise erhaltene Niederschlag (A) wird alsdann in Wasser gelöst, die Lösung zur Abscheidung von unverändertem Eiweiss (U) gekocht, filtrirt und auf 250 ccm aufgefüllt. Von dieser Flüssigkeit werden 100 ccm mit 250 ccm Alkohol von

93 bis 95 Proc. (B), und 50 ccm mit 200 ccm Alkohol von 93 bis 95 Proc. (C) vermischt, die Niederschläge gesammelt, B mit Alkohol von 60 bis 64 Proc., C mit Alkohol von 78 bis 80 Proc. ausgewaschen und darin dann ebenfalls der Stickstoffgehalt nach Kjeldahl bestimmt. B ergiebt den Leimstickstoff, bezüglich × 5,55 (unter der Annahme von 18 Proc. im Glutin) die Menge des Leims in 2 g, bezüglich 8 g des Untersuchungsmaterials; C ergiebt den Leim + Albumosestickstoff, mithin 2 C — B den Albumosestickstoff. Aus letzterem Werth lässt sich dann die Albumose durch Multiplication mit 6,25 für 2 g, bezüglich 8 g des angewendeten Peptons berechnen. Ermittelt man weiter aus besonderen Proben den Gesammtstickstoff (G) und den Ammoniakstickstoff (D), so ergiebt sich der Pepton- + Fleischbasen- und Fleichsäurenstickstoff als G — C + D. Hiervon würde nöthigenfalls noch der Stickstoff des unveränderten Eiweisses (U) abzuziehen sein, jedoch enthalten die normalen Präparate hiervon gar nichts oder doch nur Spuren.

J. König und A. Bömer ermittelten (1889) auf obige Weise in:

	Liebig's Fleischextract	Kemmerich's Fleischextract	Kemmerich's Fleischpepton	Cibil's Fleischextract
	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.
Wasser	17,57	20,95	32,35	67,76
Gesammtstickstoff	9,32	8,94	9,88	2,77
Unlöslicher Eiweissstickstoff (U)	Spur	0,08	0,06	Spur
In Alkohol von 90 Proc. unlöslicher Stickstoff (A)	2,52	2,81	7,32	1,52
Leimstickstoff (B)	0,21	0,33	1,36	0,25
Albumosenstickstoff (C—B)	0,48	0,72	2,69	0,36

Eisenpepton, *Ferrum peptonatum* (nach E. Dieterich). A. 75 g frischen Eiweisses oder 10 g getrockneten Eiweisses werden in 1000 g Wasser gelöst, der Lösung 18 g Salzsäure von 25 Proc. und 0,5 g Pepsin zugesetzt und dieselbe bei 40° C. 12 Stunden oder so lange digerirt, bis Salpetersäure in einer herausgenommenen Probe nur noch eine schwache Trübung hervorruft. Nach dem Erkalten neutralisirt man mit Natronlauge, colirt und fügt eine Lösung von 120 g *Liqu. ferri oxychlorati Pharm. germ. Ed. IV* in 1000 g Wasser zu. Hierauf wird die Mischung abermals, und zwar sehr genau, mit stark verdünnter Natronlauge neutralisirt, der entstandene Niederschlag durch Decantiren von Chlornatrium befreit, hierauf auf einem dichten Colatorium gesammelt und nach dem Abtropfen in eine Porcellanschale gebracht, in welcher er mit 1,5 g Salzsäure von 25 Proc. so weit eingedampft wird, bis die hierbei resultirende Lösung (E) sich mit dem Pinsel auf Glasplatten streichen lässt, auf denen sie schliesslich bei 20 bis 30° C. ausgetrocknet wird.

B. Auch durch Lösen von 10 g reinen, chlornatriumfreien Peptons in 50 g warmem Wasser, Zufügen von 120 g *Liqu. ferri oxychlorati Pharm. germ. Ed. IV* und Eindampfen der Mischung lässt sich Eisenpepton darstellen. Die weitere Behandlung geschieht, wie oben erörtert ist.

Das nach obigen Angaben gewonnene Eisenpepton bildet dunkel granatrothe Lamellen, die sich langsam in kaltem, rascher in heissem Wasser zu

einer klaren Flüssigkeit lösen. Der Eisengehalt beträgt 25 Proc. Durch Einleiten von CO^2 wird die wässerige Lösung nicht zersetzt, Ammoniak, in geringer Menge zugesetzt, ruft eine Fällung hervor, die sich jedoch in einem Ueberschuss des Fällungsmittels wieder auflöst; nach Verlauf von ein bis zwei Stunden scheidet sich dann das Eisenpepton daraus wieder vollständig ab. In seinen Reactionen verhält sich sonst das Eisenpepton wie das Eisenalbuminat (s. S. 1780).

Liquor ferri peptonati (nach E. Dieterich). Die nach A. (s. oben) durch Erwärmen mit Salzsäure erhaltene Eisenpeptonlösung (E) werde mit Wasser bis zum Gewicht von 900 g verdünnt und dann mit 100 g Cognac vermischt. Auch durch Lösen von 16 g trockenem Eisenpepton in 680 g warmen destillirten Wassers und Vermischen der Lösung mit 100 g Cognac, 200 g weissen Syrups und 4 g aromatischer Tinctur lässt sich dieser Liquor bereiten.

Dieser *Liquor ferri peptonati* enthält 0,42 Proc. Eisen. Er bildet eine klare, dunkel rothbraune, schwach sauer reagirende und schwach eisenartig schmeckende Flüssigkeit. Ein ähnliches Präparat ist das „Carniferrol".

Zur Bestimmung des Eisengehaltes im *Ferrum peptonatum*, oder im *Liquor ferri peptonati* löst man nach Bosetti 0,5 g Eisenpeptonat in 20 g heissen Wassers, erhitzt diese Lösung (oder 20 g *Liquor ferri peptonati*) mit 10 g verdünnter Schwefelsäure (1 : 5), bis die hierdurch entstandene Ausscheidung wieder gelöst ist, verdünnt dann mit 200 g heissen Wassers, versetzt mit Ammoniak im Ueberschuss und erhitzt im Wasserbade, bis sich der Niederschlag vollständig abgeschieden hat und die Flüssigkeit selbst farblos geworden ist. Hierauf sammelt man den Niederschlag, wäscht ihn sorgfältig mit heissem Wasser aus, führt ihn dann durch Auftropfen von heisser, verdünnter Schwefelsäure in Lösung über und bestimmt in letzterer, nach dem Erkalten, das Eisen, wie bei *Liquor ferri albuminati*, S. 1781, angegeben ist.

Das *Peptonum hydrargyratum*, Quecksilberpepton, dessen Lösung zu subcutanen Injectionen empfohlen ist, wird dargestellt durch Fällung einer Auflösung von 1 Thl. Quecksilberchlorid in 20 Thln. Wasser mit einer wässerigen Peptonlösung (aus etwa 5 Thln. syrupförmigen oder 3 Thln. trockenen Peptons bereitet). Der entstandene Niederschlag ist nach dem Absetzen zu sammeln, nach dem Abtropfen in 50 Thln. Kochsalzlösung von 6 Proc. zu lösen und die Lösung auf 100 Thle. zu verdünnen. Nach E. Dieterich lässt sich das Quecksilberpepton bereiten, indem man zu einer filtrirten Lösung von 5 g Pepton in 45 g Wasser eine Lösung von 1 g Quecksilberchlorid und 5 g Chlornatrium in 44 g Wasser fügt.

Die von Leube und von Rosenthal arzneilich empfohlene Fleischlösung, *Solutio carnis*, ist als ein ziemlich umständlich bereitetes Gemisch aus Pepton und Fleischextract zu betrachten. Zu dessen Darstellung werden 1000 Thle. fein zerhackten, fettfreien Muskelfleisches (vom Rind) mit 1000 Thln. Wasser und 20 Thln. Salzsäure von 25 Proc. in ein Porcellangefäss gethan, dieses in einen Papin'schen Topf gestellt und die Mischung 10 bis 15 Stunden gekocht. Hierauf wird die Masse in einem Mörser zu einer Emulsion verrieben, dann von Neuem 15 bis 20 Stunden in einem Papin'schen Topf gekocht, endlich mit Natriumcarbonat neutralisirt und zum Brei eingedampft.

Fleischextract, *Extractum carnis*, ist eingedickte, die in Wasser löslichen Bestandtheile des Fleisches enthaltende Fleischbrühe. Es wird dargestellt, indem man frisches, mageres, von Fett und Sehnen möglichst befreites, zerkleinertes Fleisch mit kaltem Wasser auszieht, die Lösung zur

Abscheidung des Eiweiss auf 75 bis 80° C. erwärmt und dieselbe dann nach dem Coliren im Vacuum zur Extractconsistenz eindampft. Dasselbe enthält als wirksame Bestandtheile die in dem Fleisch enthaltenen Basen: Kreatin, Sarkin, Carnin, Carnosin[1]) etc., Phosphorfleischsäure, Inosinsäure, Albumosen (4 bis 5 Proc.), Spuren von Pepton und andere Körper. Es sei frei von coagulirbarem Eiweiss, Leim und Fett, besitze angenehmen Geruch und Geschmack und enthalte nicht mehr als 20 Proc. Wasser (durch Trocknen von circa 2 g bei 100° C. zu bestimmen). Der Aschengehalt übersteige 20 Proc. nicht (über die Bestimmung siehe Milch); die Asche enthalte nicht mehr als 10 Proc. Cl und im Mittel 30,5 Proc. P^2O^5. Der Stickstoffgehalt (aus etwa 1 g nach Kjeldahl zu bestimmen) betrage 8,5 bis 9,5 Proc.; in Alkohol von 80 Vol.-Proc. lösen sich 60 Proc. des Extractes. Die weitere Prüfung ist in einer ähnlichen Weise auszuführen, wie die der Peptone.

Der Fleischsaft „Puro", dessen Bereitung nicht bekannt ist, enthält nach Fresenius 36,6 Proc. Wasser, 2,3 Proc. unlösliches Eiweiss, 21,2 Proc. coagulirtes Eiweiss, 3 Proc. Leim, 6,8 Proc. Pepton, 1,2 Proc. Fett, 0,27 Proc. Ammoniak und 9,5 Proc. Asche.

Pflanzenfleischextract, vegetabilisches Fleischextract werden Hefepräparate bezeichnet, die in dem Aeussern, in dem Geschmack und in den Bestandtheilen Aehnlichkeit mit dem eigentlichen Fleischextracte zeigen. Zur Herstellung dieser Extracte sucht man nach verschiedenen Methoden, zum Theil durch künstliche Verdauung, die in der Bierhefe enthaltenen Eiweiss- und Extractivstoffe löslich zu machen und hierdurch wohlschmeckende, albumosereiche Nährpräparate zu erzielen. Zu diesen Präparaten gehören die als Bios, Eurostose, Carnos, Sitogen bezeichneten Producte.

Das dem Fleischextract äusserlich sehr ähnliche Sitogen enthält nach Filsinger 25,89 Proc. Wasser, 13,83 Proc. Asche (mit 6,14 Proc. P^2O^5), 11,84 Proc. stickstofffreie Extractivstoffe und 48,44 Proc. Stickstoffsubstanzen (mit 0,12 Proc. unlöslichen Albuminaten, 1,43 Proc. Ammoniakverbindungen, 1,68 Proc. Albumosen, 45,21 Proc. Fleischbasen, Peptone etc.).

Fleischsäure: $C^{10}H^{15}N^3O^5$ (M. Siegfried), findet sich in den Muskeln und in dem Fleischextract vor, und zwar in Verbindung mit Phosphorsäure, als Phosphorfleischsäure. Zur Darstellung derselben wird die wässerige Fleischextractlösung mit Barytwasser, unter Vermeidung eines Ueberschusses, bei gewöhnlicher Temperatur ausgefällt. Das Filtrat wird bei Siedehitze mit Eisenchlorid versetzt, wodurch sich das Eisensalz der Phosphorfleischsäure als rothbrauner Niederschlag abscheidet. Letztere Verbindung ist als „Carniferrin" arzneilich empfohlen. Das Carniferrin bildet ein braunes, geschmackloses, in verdünnten Säuren und Alkalien lösliches Pulver, welches 30 Proc. Eisen enthalten soll. Ein dem Carniferin entsprechendes Präparat lässt sich in analoger Weise auch aus den Molken der Milch darstellen.

Durch Erwärmen mit Barytwasser auf 50° C. wird das Carniferin, unter Abspaltung eines Kohlehydrates, von Phosphorsäure, Bernsteinsäure, sowie Paramilchsäure, und Bildung von Fleischsäure zersetzt. Dieselbe ist leicht löslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol. Aus siedendem Alkohol scheidet sie sich in undeutlichen Krystallen aus. Die Fleischsäure giebt die

---

[1]) Das Carnosin: $C^9H^{14}N^4O^3$, ist eine dem Arginin (s. S. 789) nahestehende Base, die durch Phosphowolframsäure aus der Lösung des Fleischextractes gefällt wird. Das Nitrat bildet farblose, nadelförmige Krystalle. Rechtsdrehend. Das Carnosin selbst ist in Wasser leicht mit alkalischer Reaction löslich. Es bildet kleine, bei 239° C. schmelzende Nadeln (Gulewitsch).

Biuretreaction (s. S. 1777), nicht aber die Millon'sche Reaction (s. S. 1776). Die Fleischsäure scheint identisch mit dem Antipepton (s. S. 1816) zu sein.

Triferrin soll durch Ausfällung der bei der Pepsinverdauung von Caseïn in Lösung gehenden phosphorhaltigen Substanz mit Eisenoxydsalzen erhalten werden. Dasselbe soll das Eisensalz einer Paranucleïnsäure mit einem Gehalte von 22 Proc. Eisen und 9 Proc. Stickstoff sein (Salkowski).

Inosinsäure: $C^{10}H^{13}N^4PO^8$, ist eine syrupartige, vielleicht zur Phosphorfleischsäure in Beziehung stehende Verbindung, welche ebenfalls in dem Fleischextract vorkommt. Ihre Baryum- und Calciumsalze sind krystallisirbar. Beim Kochen dieser Salze mit Wasser, oder bei der Einwirkung von Zinn und Salzsäure wird, neben anderen Körpern, Hypoxanthin (s. S. 799) gebildet (Haiser).

Tropon ist ein in Wasser unlösliches Proteïnpräparat, welches zu einem Drittel aus animalischem und zu zwei Drittel aus vegetabilischem Eiweiss besteht. Zur Darstellung des Tropons dienen Fleischmehl, Fischmehl, Lupinen- und andere Leguminosensamen. Diese Materialien werden im gemahlenen Zustande unter Druck mit Wasserstoffsuperoxydlösung erhitzt und dann successive mit Wasser, Alkohol und Aether extrahirt. Hierdurch bleiben die Eiweissstoffe in unlöslicher Form zurück, wogegen Farbstoffe, Fette, Riech- und Extractivstoffe entfernt werden. An Stelle von Wasserstoffsuperoxyd soll auch Salzsäure und Kaliumchlorat, Phosphorsäure etc. verwendbar sein (Finkler). Gelbbraunes, fast geruch- und geschmackloses Pulver, welches etwa 90 Proc. Proteïnstoffe enthält.

Blut.

Das Blut, so lange es in dem Gefässsystem der Wirbelthiere circulirt, besteht aus einer klaren Flüssigkeit, dem Blutplasma, und zahlreichen, darin suspendirten, nur unter dem Mikroskop erkennbaren, scheibenförmigen Gebilden, den rothen und den weissen Blutkörperchen. In diesem Zustande bildet es eine rothe, undurchsichtige, alkalisch reagirende Flüssigkeit von 1,045 bis 1,075 specif. Gewicht, deren Menge beim Menschen etwa $^1/_{13}$, bei Neugeborenen nur etwa $^1/_{19}$ vom gesammten Körpergewicht beträgt. Die normalen Hauptbestandtheile des Blutes sind Wasser, Fibrinogen, Fibrinoplast, Serumalbumin und Hämoglobin; in geringer Menge enthält es noch Cholesterin, Lecithin und Fett, in sehr geringer Menge Kreatin, Kreatinin, Harnstoff, Harnsäure, Hippursäure und Traubenzucker. Von anorganischen Stoffen kommen in dem Blut vor Chlorkalium und Chlornatrium, Phosphate, Sulfate und Carbonate des Kaliums, Magnesiumphosphat, Eisen, Kieselsäure, Kohlensäure, Sauerstoff und Stickstoff. Von den Hauptbestandtheilen des Blutes befinden sich das Serumalbumin, die fibrinogene und die fibrinoplastische Substanz in dem Blutplasma in Lösung, das Oxyhämoglobin dagegen bildet den Farbstoff der rothen Blutkörperchen.

Tritt das Blut aus den Blutgefässen des lebenden Organismus aus, so gerinnt es sehr bald, indem durch Wechselwirkung von fibrinogener und fibrinoplastischer Substanz, bezw. durch Einwirkung des Fibrinfermentes auf Fibrinogen, unlösliches Fibrin (s. S. 1792) gebildet wird, welches die Blutkörperchen einschliesst. Rührt man das aus der Ader tretende Blut stark um, so scheidet sich das Fibrin als eine faserige Masse aus, findet dagegen die Gerinnung bei ruhigem Stehen statt, so erstarrt die gesammte Blutmenge zu einer rothen, gelatinösen Masse, dem Blutkuchen, von dem sich erst in dem Maasse, wie das die Blutkörperchen einschliessende Fibrin sich zusammenzieht, allmählich die wässerige Lösung des Serumalbumins, das Blutserum

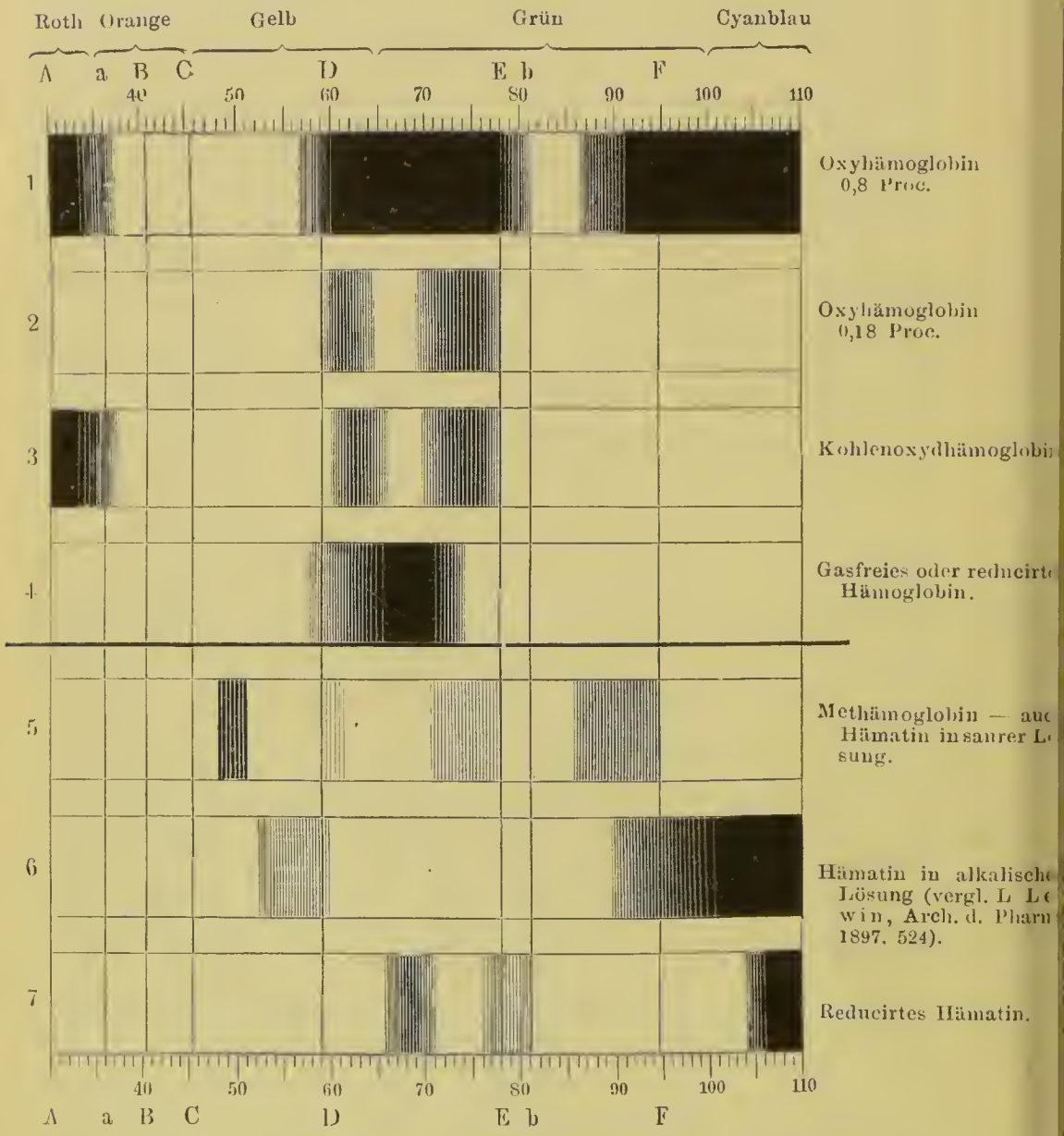
oder Blutwasser, als eine klare, schwach gelbliche, alkalisch reagirende Flüssigkeit abhebt.

Die rothen Blutkörperchen bilden scheibenförmige oder elliptische Gebilde, deren Form und Grösse in dem Blut verschiedener Thiere eine etwas verschiedene ist. Die rothen Blutkörperchen des menschlichen Blutes und des Säugethierblutes (mit Ausnahme des Blutes des Lamas, Kameels und deren Verwandten), bilden runde, biconcave Scheiben, ohne Kern. Die Blutkörperchen des Lamas und Kameels, sowie der Vögel, Amphibien und Fische sind dagegen kernhaltig, biconvex und mehr oder weniger elliptisch gestaltet. Der Durchmesser des grössten Querschnittes der menschlichen Blutkörperchen beträgt im Mittel nur 0,00774 mm. Den geringsten Durchmesser haben die Blutkörperchen von *Moschus javanicus*, den grössten die von *Siren lacertina*. Die weissen Blutkörperchen erscheinen im frisch gelassenen Blut als rundliche, aus mehr oder minder körnigem Protoplasma zusammengesetzte Gebilde. Ihre Anzahl ist im normalen Blut eine viel geringere, als die der rothen Blutkörperchen; im Mittel kommt auf 335 rothe Blutkörperchen ein weisses, jedoch unterliegt dieses Mengenverhältniss je nach der Tageszeit sehr grossen Schwankungen. Im leukämischen Blut ist die Anzahl der weissen Blutkörperchen eine viel grössere als unter normalen Verhältnissen.

Die rothen Blutkörperchen des menschlicheu Blutes und des Blutes der meisten Säugethiere bestehen aus einer farblosen, die Form des Körperchens zeigenden Masse, dem sogenannten Stroma, und aus dem eigenthümlichen, das Stroma durchsetzenden, die Farbe des Blutes bedingenden, stark eisenhaltigen (0,5 Proc.), rothen Farbstoff, dem Oxyhämoglobin, Hämatokrystallin, Hämatoglobulin. Das Oxyhämoglobin ist ein krystallisirbarer, zu den Proteïden (siehe S. 1796) gehörender Körper, dessen eigenthümliches Verhalten die Erkennung und den Nachweis des Blutes ermöglicht. Bei der Wanderung des Blutes durch die Organe des thierischen Organismus verliert das Oxyhämoglobin einen Theil seines Sauerstoffes und geht dadurch theilweise in Hämoglobin über. Letzteres findet sich daher im venösen Blut, dem es eine dunklere Farbe ertheilt, als sie das arterielle, Oxyhämoglobin enthaltende Blut besitzt. Die Darstellung des letzteren geschieht im Kleinen nach Rollet am einfachsten, indem man frisches, von Fibrin befreites Blut in einen Platintiegel einträgt, welcher sich in einer Kältemischung befindet, und das zu einem rothen Eisklumpen erstarrte Blut nach etwa $^1/_2$stündigem Stehen langsam aufthaut. Den Tiegelinhalt giesst man alsdann in dünne Bechergläser, so dass der Boden derselben etwa 15 mm hoch bedeckt ist, und stellt hierauf die Flüssigkeit zur Krystallisation an einen kühlen Ort (Eisschrank). Das nach Verlauf von etwa einer Stunde gebildete Sediment von Krystallen wird dann rasch abfiltrirt, durch Pressen zwischen Fliesspapier von der anhaftenden Lauge befreit und im Vacuum bei möglichst niedriger Temperatur (0°) getrocknet. Zur Darstellung des Oxyhämoglobins in grösserer Menge versetzt man nach Hoppe-Seyler frisches, durch Schlagen defibrinirtes und dann colirtes Blut (Pferdeblut) mit dem zehnfachen Volum einer Mischung aus 1 Vol. gesättigter Kochsalzlösung und 9 Vol. Wasser. Die ausgeschiedenen Blutkörperchen werden nach dem Absetzen gesammelt, mit derselben Kochsalzlösung ausgewaschen, mit dem doppelten Volum Wasser angerührt und mit Aether geschüttelt. Nach dem Abgiessen des Aethers und Entfernen des von der wässerigen Blutlösung zurückgehaltenen Aethers durch freiwilliges Verdunstenlassen in offenen Schalen, wird die Blutlösung filtrirt, auf 0° abgekühlt, mit $^1/_4$ Volum Alkohol von 80 Proc., der ebenfalls auf 0° abgekühlt ist, versetzt und einige Tage bei — 5 bis 10° C. sich selbst überlassen. Das ausgeschiedene feinkry-

stallinische Sediment ist hierauf abzufiltriren, mit einem Gemisch aus 1 Vol. Alkohol und 4 Vol. Wasser auszuwaschen und dann wie oben angegeben zu trocknen. Durch Auflösen in Wasser von 35° C., Abkühlen der Lösung auf 0° und Versetzen derselben mit $^1/_4$ Vol. abgekühlten Alkohols, nachdem sie zuvor noch mit Luft geschüttelt ist, lässt sich das Oxyhämoglobin umkrystallisiren. Am raschesten krystallisirt das Oxyhämoglobin aus dem Blut von Meerschweinchen, dann das von Pferden, Eichhörnchen, Katzen und Hunden, schwieriger das vom Menschen, vom Rind, Schwein und Schaf.

Fig. 105.



Die verschiedenen Absorptionsspectra des Blutfarbstoffs.

In allen Spectren sind die Fraunhofer'schen Linien und ein Maassstab (Scala) nach Millimetern eingezeichnet.

Durch Lösen in Wasser von 40° C., schnelles Filtriren und Abkühlen auf 0°, nach Zusatz von $^1/_4$ Vol. Alkohol, kann das Oxyhämoglobin umkrystallisirt werden.

Das aus dem Blut verschiedener Thiere dargestellte Oxyhämoglobin zeigt sowohl in der Krystallform, als auch in dem Krystallwassergehalt, in den Löslichkeitsverhältnissen und in der procentischen Zusammensetzung

kleine Abweichungen. Meist krystallisirt es in mikroskopischen Formen des rhombischen Systems: Prismen liefert das Pferde-, Hunde-, Katzen- und Fischblut; Tafeln das Gänseblut; Pyramiden und Tetraëder das Meerschwein- und Rattenblut. In hexagonalen Tafeln krystallisirt dagegen das Oxyhämoglobin aus Eichhörnchenblut, im quadratischen System das Oxyhämoglobin aus Taubenblut. Die bei 0^0 über Schwefelsäure getrockneten Krystalle besitzen blutrothe Farbe und liefern ein ziegelrothes, noch 3 bis 4 Proc. Wasser enthaltendes Pulver, welches sich in Wasser meist ziemlich leicht, nicht aber in Alkohol löst. Im Allgemeinen ist die Löslichkeit des Oxyhämoglobins in Wasser eine verschiedene; bei den verschiedenen Thierspecies zeigen sich beträchtliche Unterschiede. Die Moleculargrösse des Schweinehämoglobins ist nach R. Külz = 13513, die des Hundehämoglobins nach Marshall = 14119. In wässeriger Lösung erleidet das Oxyhämoglobin sehr bald eine Zersetzung, ebenso wenn es im feuchten Zustande bei Temperaturen über 0^0 getrocknet wird. Erhitzt man die wässerige Lösung, so scheidet sich schon bei 70^0 C. ein aus coagulirtem Eiweiss und Hämatin (s. unten) bestehender brauner Niederschlag aus.

Das Hämoglobin, die Grundsubstanz des Oxyhämoglobins, besitzt nicht nur die charakteristische Eigenschaft, sich mit Sauerstoff zu verbinden, sondern sich auch mit anderen Gasen zu losen, leicht zersetzbaren Verbindungen zu vereinigen. Diese Verbindungen sind ebenfalls krystallisirbar, jedoch geben sie die betreffenden Gase leicht wieder ab, ohne dadurch die Fähigkeit zu verlieren, sich unter geeigneten Bedingungen damit wieder zu vereinigen. Alle krystallisirten Blutfarbstoffe sind als Verbindungen des eigentlichen Hämoglobins mit Sauerstoff, als Oxyhämoglobine, aufzufassen. Wird dem hochroth gefärbten Oxyhämaglobin der Sauerstoff entzogen, z. B. durch gelindes Erwärmen seiner Lösung im Vacuum oder durch Fäulniss oder durch längeres Ueberleiten von Wasserstoff, oder durch Einwirkung von reducirenden Agentien (farblosem Schwefelammonium, weinsaurem Eisenoxydul etc.), so nimmt es in Folge der Reduction zu Hämoglobin eine bräunliche Farbe an. Schüttelt man aber das reducirte Hämoglobin wieder mit atmosphärischer Luft, so wird Oxyhämoglobin und damit die ursprüngliche rothe Farbe regenerirt. Die verschiedene Färbung, welche das arterielle und das venöse Blut zeigt, ist nur darauf zurückzuführen, dass ersteres Oxyhämoglobin, letzteres im Wesentlichen Hämoglobin enthält. Das Hämoglobin bildet eine amorphe, nur unter bestimmten Bedingungen (Fäulniss von Menschenblut in zugeschmolzenen Röhren) krystallisirende braune Masse, die leicht in Wasser löslich ist. Durch Alkohol wird es aus dieser Lösung gefällt. Beim Erhitzen der wässerigen Lösung wird coagulirtes Eiweiss ausgeschieden, während das wenig bekannte Hämochromogen in Lösung bleibt. Dieselbe Zersetzung bewirken Alkalien und verdünnte organische Säuren; Mineralsäuren zersetzen das Hämochromogen weiter.

Wirkt Kohlenoxyd auf Oxyhämoglobin oder auf normales, oxyhämoglobinhaltiges Blut ein, so wird leicht Sauerstoff abgespalten und Kohlenoxyd-Hämoglobin gebildet. Letzteres kann aus defibrinirtem, mit Kohlenoxyd gesättigtem Blut in ähnlicher Weise wie das Oxyhämoglobin aus normalem Blut dargestellt werden. Es bildet mehr bläulichrothe, in Wasser weniger lösliche Krystalle von geringer Haltbarkeit. Auch mit Stickoxyd, Cyanwasserstoff (zu Cyanmethämoglobin[1]) und Acetylen vereinigt

[1]) Auf die Bildung von Cyanmethämoglobin ist die eigenthümliche, rosarothe Farbe des Blutes (namentlich der Todtenflecke und der Magenwandungen) nach Blausäure- oder Cyankaliumvergiftungen zurückzuführen. Verdünnt man 1 ccm Blut mit 99 ccm Wasser und fügt tropfenweise frisch bereitete Ferricyankaliumlösung (von

sich das Hämoglobin zu eigenthümlichen Verbindungen. Schwefelwasserstoff führt das Oxyhämoglobin in Schwefelmethämoglobin über, dessen concentrirte Lösung schmutzigroth, dessen verdünnte Lösung olivengrün gefärbt ist.

Bleibt frisch bereitetes Oxyhämoglobin 16 Stunden lang bei 8° C. unter Alkohol von 93 Proc. (dem zehnfachen Volum) stehen, so verwandelt es sich in rhombische Prismen von Parahämoglobin. Letzteres gleicht in der Farbe und in der Zusammensetzung dem Oxyhämoglobin, ist jedoch in Wasser, Alkohol und Aether vollständig unlöslich (Nencki).

Lässt man durch eine stark verdünnte, wässerige Lösung des Oxyhämoglobins oder des normalen Blutes Licht hindurchfallen und untersucht letzteres im Spectroskop (s. S. 1832), so bemerkt man zwei sehr charakteristische, im Gelb und Grün zwischen den Fraunhofer'schen Linien *D* und *E* liegende Absorptionsstreifen (vergl. die dem Lehrbuch der Physiologie von L. Landois entnommene Spectraltafel). Versetzt man die in einem verschliessbaren Gefäss befindliche verdünnte Blut- oder Oxyhämoglobinlösung mit etwas farblosem Schwefelammonium oder mit einigen Tropfen einer mit überschüssigem Ammoniak versetzten Weinsäure- und Eisenvitriollösung, oder mit weinsaurem Zinnoxydul oder mit Einfach-Schwefelnatrium, so verschwinden im Spectroskop allmählich jene beiden Absorptionsstreifen und es tritt an Stelle derselben nur ein breiter, weniger scharf begrenzter Streifen auf, welcher nahezu den hellen Raum einnimmt, der in dem Spectrum der ursprünglichen Lösung zwischen den beiden Absorptionsstreifen lag [1]) (s. Spectraltafel, 4, Spectrum des reducirten Hämoglobins). Wird hierauf das derartig behandelte Blut einige Zeit mit atmosphärischer Luft geschüttelt, so zeigen sich im Spectroskop wieder die ursprünglichen beiden Absorptionsstreifen des Oxyhämoglobins. Fügt man zu der nicht zu stark verdünnten Blut- oder Oxyhämoglobinlösung etwas Essigsäure, so verschwinden die beiden Streifen und es tritt an deren Stelle ein scharf begrenzter Absorptionsstreifen im Gelb zwischen den Fraunhofer'schen Linien *C* und *D*, neben drei anderen, weniger scharfen, zwischen *D* und *E*, bezüglich *E* und *F* liegenden, nur bei bestimmter Concentration sichtbaren Streifen auf (s. Spectraltafel, 5, Spectrum des Hämatins in saurer Lösung). Durch Zusatz von Natronlauge bis zur alkalischen Reaction wird der scharf begrenzte Streifen etwas mehr nach der Linie *D* zu verschoben (s. Spectraltafel, 6, Spectrum des Hämatins in alkalischer Lösung). Fügt man letzterer Flüssigkeit ein reducirend wirkendes Agens (farbloses Schwefelammonium oder ammoniakalische Ferrotartratlösung) zu, so treten zwei Absorptionsstreifen in Gelb auf (s. Spectraltafel, 7, Spectrum des reducirten Hämatins oder Hämochromogens).

Bei Berührung mit Aetzalkalien und mit Säuren spaltet sich das Oxyhämoglobin in einen eisenhaltigen Farbstoff, das Hämatin und in einen histonartigen Eiweisskörper, das Globin; gleichzeitig treten, vielleicht als secundäre Zersetzungsproducte, sehr geringe Mengen von Ammoniak, Ameisensäure und Buttersäure auf. Das Hämatin: $C^{32}H^{32}N^4FeO^4$ oder $C^{32}H^{31}N^4FeO^3.OH$ nach Nencki, ist ein rothbraunes, in Wasser, Alkohol und Aether

---

0,1 Proc.) zu, so geht die Farbe des normalen Blutes bald in Gelb über und liefert dann das Methämoglobinspectrum (5 der Spectraltafel), wogegen blausäurehaltiges Blut nicht entfärbt wird, sondern eine hellrothe Farbe annimmt und überhaupt keine Absorptionsstreifen im Spectrum zeigt (R. Kobert).

[1]) Kohlenoxydhaltiges Blut (Kohlenoxydhämoglobin) erleidet durch Reductionsmittel keine derartige Veränderung (vergl. I. anorgan. Theil, S. 452), die beiden Absorptionsstreifen bleiben daher bestehen (s. Spectraltafel: 3).

unlösliches Pulver, welches sich leicht in ätzenden und kohlensauren Alkalien löst. Die alkalische Hämatinlösung (auch verdünnte, mit Aetzalkalien versetzte Blutlösung) ist dichroitisch: im auffallenden Licht erscheint sie braunroth, im durchfallenden, in dicker Schicht granatroth, in dünner Schicht grünlich. Das salzsaure Hämatin oder das Hämin: $C^{32}H^{31}N^4FeO^3.Cl$ nach Nencki, bildet höchst charakteristische, mikroskopische, wohl ausgebildete, dunkelrothe, rhombische Krystalle, welche in Wasser, Alkohol und Aether unlöslich sind. Dieselben werden erhalten, wenn man Hämoglobin oder Blut mit concentrirter Essigsäure unter Zusatz von etwas Kochsalz erwärmt und die Lösung eindunsten lässt. Da diese Krystalle, welche auch als Teichmann'sche Blutkrystalle bezeichnet werden, sich noch aus Spuren frischen oder alten Blutes erzeugen lassen, so sind sie für die Erkennung des Blutes und für den Nachweis desselben in gerichtlichen Fällen (s. dort) von grösster Wichtigkeit. Durch Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure oder durch Behandlung mit Eisessig, der mit HBr gesättigt ist, wird dem Hämatin und dem Hämin das Eisen entzogen und Hämatoporphyrin: $C^{16}H^{18}N^2O^3$, gebildet. Letzteres ist eine braunrothe, amorphe, leicht veränderliche Substanz, die eine gewisse Aehnlichkeit mit dem Bilirubin: $C^{32}H^{36}N^4O^6$, zeigt. Das Hämatoporphyrin löst sich leicht in ätzenden und kohlensauren Alkalien, verdünnten Mineralsäuren und Alkohol. In Wasser ist es fast unlöslich. Durch Behandlung mit Zinn und Salzsäure in alkoholischer Lösung gehen Hämatoporphyrin, Hämatin und Hämin in Hydrobilirubin: $C^{32}H^{40}N^4O^7$, über.

Bei der Oxydation des Hämatins und Hämatoporphyrins mit Natriumdichromat in essigsaurer Lösung entsteht die zweibasische, bei 113 bis 114° C. schmelzende Hämatinsäure: $C^8H^9NO^4$, sowie das bei 97 bis 98° C. schmelzende Anhydrid $C^8H^7O^5$, einer dreibasischen Säure entsprechend (W. Küster). Die Hämatinsäure scheint ein Abkömmling des Pyrrols zu sein, welches beim Erhitzen von Hämatin mit Aetzkalk gebildet wird.

Das Hämatoporphyrin: $C^{16}H^{18}N^2O^3$, kommt in Spuren im normalen Harn vor. In etwas grösserer Menge tritt es bei verschiedenen Krankheiten im Harn auf, namentlich auch nach dem Genuss von Sulfonal (Salkowski). Zum Nachweis des Hämatoporphyrins fällt man den Harn mit alkalischer Chlorbaryumlösung (Gemisch aus kalt gesättigtem Barytwasser und Chlorbaryumlösung von 10 Proc.), sammelt den Niederschlag auf einem kleinen Filter, wäscht ihn mit Wasser aus und digerirt ihn hierauf mit stark salzsäure- oder schwefelsäurehaltigem Alkohol (Salkowski). Das Filtrat ist alsdann roth gefärbt und zeigt bei der spectroskopischen Prüfung zwei Absorptionsstreifen, einen schmalen, nicht sehr dunkeln zwischen *C* und *D* (nahe an *D* liegend) und einen breiteren, dunkeln zwischen *D* und *E*.

Als Hämatoidin wird ein in rhombischen Krystallen auftretendes, mit dem Bilirubin identisches Zersetzungsproduct des Hämoglobins bezeichnet, welches sich innerhalb des thierischen Organismus da bildet, wo Blut aus den Gefässen in das umgebende Gewebe eintritt (Virchow, Jaffé, Salkowski).

Hämocyanin ist ein kupferhaltiges Proteïd, welches sich an Stelle des eisenhaltigen Hämoglobins in der Blutflüssigkeit mancher Krebse und wirbelloser Thiere findet. Dasselbe zeigt im sauerstoffhaltigen Zustande eine blaue Farbe; reducirt ist es farblos (Frédéricq).

Methämoglobin ist ein im Blut und im Harn zuweilen vorkommender, durch Einwirkung von Oxydationsmitteln (sehr verdünnter Kaliumpermanganatlösung oder Ferricyankalium) auf Hämoglobin entstehender Farb-

stoff genannt worden, der sich vom Hämoglobin und Oxyhämoglobin vorzugsweise durch seine optischen Eigenschaften, vom Oxyhämoglobin auch durch seine Fällbarkeit durch Bleiessig und durch Bleiacetat in neutraler Lösung, sowie durch die festere Bindung des Sauerstoffs unterscheidet. Die wässerige Lösung des Methämoglobins besitzt eine braune Farbe; durch Zusatz von Alkali geht dieselbe in Roth über. Das Methämoglobin krystallisirt in denselben Formen wie das Oxyhämoglobin; auch in der Zusammensetzung ist es kaum davon verschieden. Bei der Fäulniss verwandelt sich das Methämoglobin in Hämoglobin und dieses dann bei Luftzutritt in Oxyhämoglobin. In neutraler Lösung zeigt das Methämoglobin ein Spectrum, welches identisch ist mit dem des Hämatins in saurer Lösung (siehe 5 der Spectraltafel). Fügt man der Methämoglobinlösung farbloses Schwefelammonium zu, so tritt zunächst auf sehr kurze Zeit das Spectrum des Oxyhämoglobins (siehe 2 der Spectraltafel), bald darauf aber das des reducirten Hämoglobins (siehe 4 der Spectraltafel) auf, wogegen Hämatin unter diesen Bedingungen das Spectrum des Hämochromogens (siehe 7 der Spectraltafel) zeigt.

Die Erkennung von Flecken als Blutflecke ist je nach dem Alter derselben und je nach dem Gegenstand, auf welchem dieselben sich befinden, eine mehr oder minder schwierige Aufgabe. Um derartige, häufig schon durch ihr Aeusseres verdächtige Flecke auf Kleidungsstücken etc. als Blutflecke zu kennzeichnen, bemüht man sich, in Anbetracht der geringen Menge von Untersuchungsmaterial, welche gewöhnlich in gerichtlichen Fällen nur zur Verfügung steht, in erster Linie stets die Häminkrystalle, zu deren Erzeugung bei genügender Sorgfalt schon die kleinste Menge Blutsubstanz hinreicht, darzustellen. Zu diesem Zweck schneidet man aus Zeug die fraglichen Flecke heraus oder schabt sie sorgfältig ab, falls sie sich auf Holz, Stein oder Eisen befinden. Bringt man alsdann das mit Blut befleckte Zeugstückchen oder die abgeschabte, bluthaltige Masse in wenig kaltes Wasser, so weicht das Blut allmählich auf und geht das Hämoglobin mit röthlicher oder bräunlicher Farbe in Lösung. Den auf diese Weise erhaltenen, von Fasern etc. möglichst freien Auszug lässt man allmählich, Tropfen für Tropfen, auf einem Objectgläschen bei sehr mässiger Wärme eintrocknen, bringt auf den Rückstand ein winziges Körnchen Kochsalz (gewöhnlich kann der Zusatz von Kochsalz ganz unterbleiben, da die Masse an sich schon zur Genüge davon enthält), legt ein Deckglas derartig darüber, dass es nach der einen Seite etwas klafft, und lässt dann mittelst eines Glasstabes einen Tropfen concentrirter Essigsäure zufliessen. Hat sich letzterer durch Capillarität zwischen Object- und Deckglas hineingezogen, so lasse man die Essigsäure zunächst einige Zeit bei gewöhnlicher Temperatur einwirken, erhitze dann die Masse über einer sehr kleinen Flamme, so dass die Blutsubstanz gelöst wird, und lasse dann auf einem schwach erwärmten Wasserbade allmählich verdunsten. Von Zeit zu Zeit untersucht man dann die Masse mittelst des Mikroskops bei etwa 300facher Vergrösserung, um sich von der etwaigen Bildung der charakteristischen Häminkrystalle zu überzeugen. Sollten diese Krystalle nicht sogleich auftreten, so füge man wiederholt einen Tropfen Essigsäure zu und erwärme und verdunste von Neuem. War in den derartig geprüften Flecken, wenn auch nur in sehr geringer Menge, Blutsubstanz vorhanden, so werden die charakteristischen Häminkrystalle sicher zum Vorschein kommen. Um sich entsprechende Uebung in der Erzeugung von Häminkrystallen anzueignen, führe man, ehe man zur Prüfung des fraglichen Blutfleckes schreitet, die gleichen Operationen mit einem selbst hergestellten Blutfleck aus.

Wie bereits erwähnt, sind diese Krystalle für Blut in hohem Maasse

charakteristisch, so dass man, falls deren Darstellung gelang, den fraglichen Fleck mit der grössten Bestimmtheit als einen Blutfleck ansprechen kann. Kein anderer Körper liefert unter den angegebenen Bedingungen Krystalle von der Form (siehe Fig. 106), Farbe und Unlöslichkeit der Häminkrystalle. Die Darstellung der Häminkrystalle gelingt nicht, wenn der Blutfleck mit Stoffen in Berührung war, die mit dem Hämoglobin in Wasser unlösliche Verbindungen eingehen oder die dasselbe zersetzen, wie z. B. faulende organische Stoffe. Das Alter der betreffenden Flecke ist nur von geringem Einfluss auf die Erzeugung jener Krystalle.

Hat man die Häminkrystalle erhalten, so kann das Vorhandensein von Blut noch durch folgende Reactionen bestätigt werden:

Der zu untersuchende Fleck wird entweder mit Hülfe von Wasser oder, wenn er sehr alt ist und die Anwesenheit von Eisensalzen nicht ausgeschlossen erscheint, mit verdünntem Aetzalkali, welches jedoch vollkommen frei von Stickstoffsäuren sein muss, ausgezogen, der Auszug in letzterem Fall mit Essigsäure schwach übersättigt, und alsdann mit ein wenig alkoholischer, frisch bereiteter Guajaktinctur (1 : 100) vermischt. Tritt nach Verlauf von einiger Zeit keine Blaufärbung ein, so fügt man etwas ozonisirtes Terpentinöl (Terpentinöl, welches längere Zeit in einem Glase mit nicht absolut dicht

Fig. 106.

Häminkrystalle (300fache Vergrösserung).

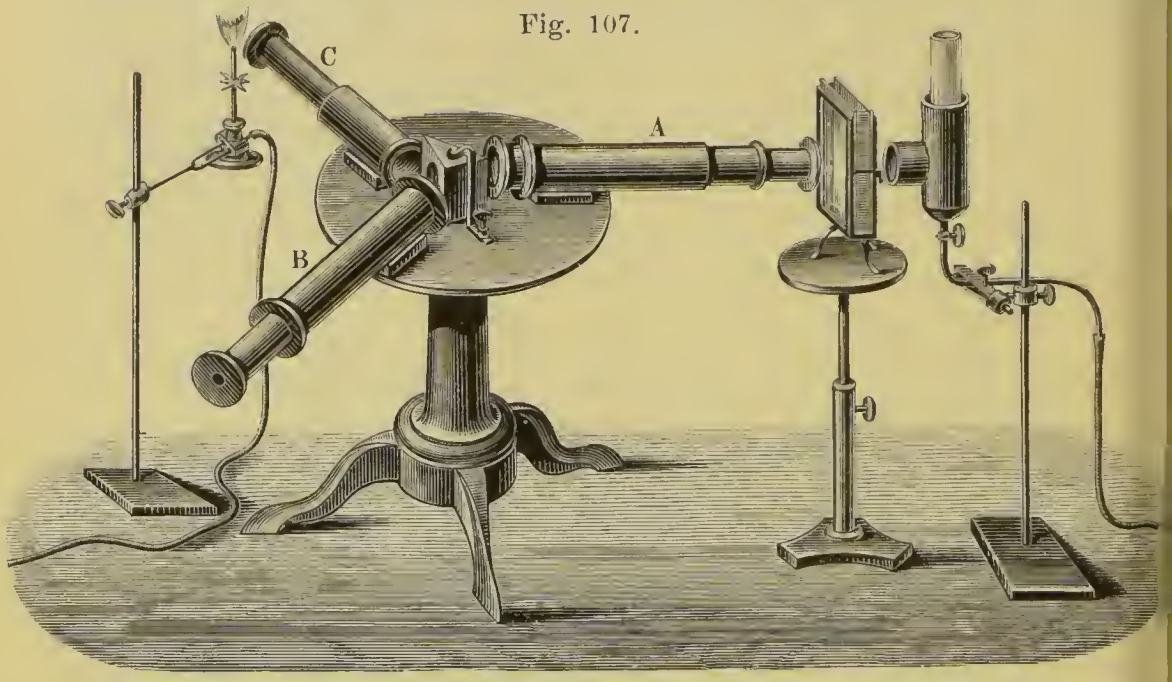
schliessenden Glasstopfen, unter zeitweiligem Umschütteln, im Licht aufbewahrt ist) zu, wodurch bei Anwesenheit von Blut nach dem Schütteln entweder sofort oder bei sehr grosser Verdünnung nach kurzer Zeit eine mehr oder minder intensive Blaufärbung auftritt. Das ozonisirte Terpentinöl, an dessen Stelle auch eine reine Wasserstoffsuperoxydlösung von 3 Proc. verwendet werden kann, ist jedoch, ebenso wie letztere Lösung, vor dem Gebrauch auf die Indifferenz gegen die Guajakharzlösung zu prüfen. Es beruht diese Reaction auf dem eigenthümlichen Verhalten des Hämoglobins zu den sogenannten Ozonträgern, denen es das Ozon leicht entzieht, um es jedoch ebenso leicht wieder an andere Körper, bei obiger Reaction an das Guajakharz, abzugeben. Da jedoch auch andere Körper ohne Terpentinölzusatz im Stande sind, oxydirend und dadurch blaufärbend auf Guajakharz einzuwirken, wie z. B. Eisensalze, Salze von Stickstoffsäuren, Schleim, Speichel etc., so darf obige Reaction nicht ohne Vorsicht zum Nachweis des Blutes verwendet werden.

Nach E. Schaer kann die Guajakprobe auf Blut auch in folgender Weise ausgeführt werden: Der auf Blut zu prüfende Fleck wird in einem Porcellanschälchen mit Eisessig befeuchtet und dann mit einigen Tropfen einer wässerigen Chloralhydratlösung von 70 Proc. eine halbe Stunde lang in Berührung gebracht. Diesem Auszug fügt man ein gleiches Volum einer Lösung von Guajakharz in 70procentiger wässeriger Chloralhydratlösung (1 : 100) zu und überschichtet die hellbraune Mischung mit einigen Tropfen einer Lösung von 15 ccm ozonisirtem Terpentinöl oder 15 ccm einer drei- bis fünfprocentigen Wasserstoffsuperoxydlösung in 25 ccm Alkohol, 5 ccm Chloro-

form und 1,5 ccm Eisessig. Bei Gegenwart von Blut tritt alsdann an der Berührungszone eine tief blaue Zone auf, welche sich auf dem weissen Untergrunde des Porcellanschälchens schön abhebt.

Ist die Menge der zur Verfügung stehenden Flecke eine etwas grössere, so kann man frische Blutflecke auch spectroskopisch, durch das Vorhandensein des Hämoglobins, erkennen. Zu diesem Zweck behandelt man dieselben mit kaltem Wasser, bringt den filtrirten Auszug in ein Gefäss mit planparallelen Wänden, deren Abstand etwa 1 cm beträgt (Hämatinometer von Hoppe-Seyler), stellt letzteres vor den Spalt des Spectralapparates, beleuchtet die Lösung durch eine Gas- oder Petroleumlampe (s. Fig. 107) und beobachtet alsdann das in dem Apparat hervorgerufene Spectrum. Statt des Hämatinometers kann man auch ein einfaches Parfümgläschen mit plan-

Fig. 107.



parallelen Wänden benutzen. Ist in der zu prüfenden Flüssigkeit Blut enthalten, so erscheinen bei genügend dicker Flüssigkeitsschicht die beiden, für das Oxyhämoglobin charakteristischen Absorptionsstreifen (s. 2 der Spectraltafel). Aus letzterem Spectrum lässt sich dann leicht durch Reduction das Spectrum des reducirten Hämoglobins und aus diesem wieder das des Oxyhämoglobins erzeugen (vergl. S. 1828). Es ist bisher keine rothe Flüssigkeit bekannt, welche bei Entziehung und Wiederzufuhr von Sauerstoff im Spectroskop die Erscheinungen darbietet, wie das Blut. Aehnliche Absorptionsstreifen wie das Oxyhämoglobin liefert z. B. alkalische Carminlösung, Streifen wie das reducirte Hämoglobin, heisse, alkalische Indigcarminlösung; in beiden Fällen ist jedoch eine Entziehung oder Zufuhr von Sauerstoff ohne Einfluss auf die Lage der Streifen.

Die directe mikroskopische Untersuchung der Blutflecke, d. h. der Versuch des Nachweises der Blutkörperchen, ist nur in sehr seltenen Fällen von Erfolg begleitet. Aehnliches gilt von der Entscheidung der Frage, ob das gefundene Blut vom Menschen oder vom Thier herrührt. Da letzteres bisher nur durch einen Vergleich der Grösse der Blutkörperchen oder auf biologischem Wege zu ermöglichen ist, so wird der Chemiker diese Aufgabe wohl meist ablehnen. Zur Erkennung von Menschenblut auf biologischem Wege empfiehlt Uhlenhuth folgendes Verfahren: Defibrinirtes Menschenblut wird Kaninchen mehrmals in Zwischenräumen von sechs bis acht Tagen intraperitoneal eingespritzt. Das Serum eines solchen Thieres giebt dann

nur mit einer aus Menschenblut mit Hülfe von physiologischer Kochsalzlösung hergestellten, schwach roth gefärbten Blutlösung eine Trübung, bezw. einen Niederschlag, wogegen andere Blutarten nicht verändert werden.

Gänzlich werthlos für den Blutnachweis in Flecken sind die früher gebräuchlichen Untersuchungsmethoden, welche darauf basirten, dass das Blut einen eisenhaltigen Farbstoff und lösliche Eiweisskörper enthält.

Nachweis von Blut im Harn. Die Anwesenheit von Blut im Harn ergiebt sich zunächst durch die mehr oder minder ausgesprochene blutrothe Farbe und durch das Vorhandensein von Eiweiss. Erhitzt man derartigen Harn zum Kochen und fügt etwas Salpetersäure zu, so erscheint das coagulirte Eiweiss nicht weiss, sondern mehr oder minder braun gefärbt. Kocht man ferner bluthaltigen Harn nach Zusatz von Natronlauge auf, so erscheinen die ausgeschiedenen Erdphosphate in Folge einer Beimengung von Hämatin blutroth gefärbt. Säuert man bluthaltigen Harn mit Eisessig an und schüttelt ihn alsdann mit Aether, so färbt sich letzterer röthlich. Sollte die Aetherschicht emulgiren, so lässt sich dies durch Zusatz einiger Tropfen Alkohol beseitigen.

Zum weiteren Nachweis von Blut im Harn kann ferner das Verhalten desselben im Spectroskop, sowie die Häminprobe dienen. Zu letzterem Zweck macht man 50 bis 100 ccm des zu prüfenden Harns mit Ammoniak schwach alkalisch, fügt dann Gerbsäurelösung und schliesslich Essigsäurelösung bis zur sauren Reaction zu. Der entstandene, braun gefärbte Niederschlag wird hierauf nach dem Absetzen gesammelt, auf Objectgläschen getrocknet und dann zur Häminprobe (s. oben) verwendet (Struve).

Der Nachweis des Blutes im Harn kann auch in folgender Weise erbracht werden: 50 bis 100 ccm Harn werden mit $^1/_{10}$ Vol. Zinkacetatlösung von 3 Proc. versetzt, die Mischung wird dann im Wasserbade erwärmt, bis sich der Niederschlag zusammenballt und letzterer, nach dem Absetzen, auf einem kleinen Filter gesammelt. Ein kleiner Theil dieses Niederschlages ist hierauf auf dem Objectglase vorsichtig zu trocknen und dann zur Häminprobe zu verwenden. Der Rest des Zinkniederschlages wird in Ammoniak gelöst, die Lösung filtrirt, durch Nachwaschen des Filters auf 4 bis 5 ccm gebracht und im Reagensglase mit einigen Cubikcentimetern Petroleumbenzin geschichtet. Nachdem der Blutfarbstoff dieser Lösung durch Zusatz einiger Tropfen weinsäurehaltiger Ferrosulfatlösung (je 1 Thl. Weinsäure und Ferrosulfat, 10 Thle. Wasser) reducirt ist, wird dieselbe, wie oben angegeben, spectroskopisch geprüft (C. H. Wolff).

Das Vorhandensein von Blut im Harn lässt sich häufig auch durch die Guajakharzprobe bestätigen. Zu diesem Zwecke werde der mit Essigsäure angesäuerte und filtrirte Harn mit etwas frisch bereiteter alkoholischer Guajakharzlösung (1 : 100) versetzt, und die Mischung, welche als solche allein keine Färbung annehmen darf, dann mit ozonisirter Terpentinöl- oder Wasserstoffsuperoxydlösung (s. S. 1831) überschichtet: Allmähliches Auftreten einer blauen Zone —.

Der Nachweis von Methämoglobin, welches in jedem frischen, bluthaltigen Harn enthalten ist, kann nur durch das Spectroskop geführt werden (vergl. S. 1830).

Blutpräparate sind in neuerer Zeit wegen ihres Eisengehaltes in grosser Zahl arzneilich empfohlen. Unveränderten Blutfarbstoff, neben wenig Methämoglobin enthalten: Das im Vacuum eingedampfte, defibrinirte Ochsenblut, *Sanguis tauri siccat.*, Trefusia, das Hämatogen, das als Sicco bezeichnete Blutpräparat und einige andere. Einige der als Hämoglobin bezeichneten Präparate enthalten im Wesentlichen Methämoglobin und Hämа-

tin, andere Präparate, wie das Hämol und Hämogallol, sowie das Hämalbumin enthalten nur veränderte Blutbestandtheile.

Das Hämatogen-Hommel soll nach der Patenturkunde derartig gewonnen werden, dass man defibrinirtes, frisches Blut im Vacuum mit 20 Proc. aufgekochtem und wieder erkaltetem Wasser, etwas Kreosotlösung (1 : 300) und so viel Alkohol versetzt, dass der Gesammtgehalt daran etwa 7 Proc. beträgt und dann die Mischung bei möglichst niedriger Temperatur eindampft. Hierbei soll so lange ein Wasserzusatz erfolgen, bis die rothen Blutkörperchen völlig gelöst sind. Ist dies geschehen, so kann die Temperatur im Vacuum auf 55 bis 60° C zur Entfernung des Kreosots gesteigert und das Eindampfen bis auf 60 Proc. der ursprünglichen Blutmenge fortgesetzt werden. Von diesem Liquidum sind schliesslich 70 Thle. mit 20 Thln. Glycerin und 10 Thln. Malagawein zu mischen.

G. L. Schmidt lässt Hämatogen durch Schütteln von frischem, defibrinirtem Rinderblut mit $^1/_3$ Volum Aether und Eindampfen des nach mehrtägigem Stehen von dem Aether getrennten Blutes bei 35° C. auf drei Viertel seines Volums darstellen. Dieses Liquidum soll dann noch mit 30 Proc. Glycerin und 10 Proc. Cognac versetzt werden.

Die als „Sicco“ und „Rubin“ bezeichneten Blutpräparate, welche wasserlösliche, schwarzbraune Pulver, bezw. rothbraune, blätterige Massen bilden, scheinen durch Eindampfen von Hämatogenlösung im Vacuum gewonnen zu sein. Diesen Präparaten stehen nahe die in Pillenform in den Handel kommenden Producte Sanguinal und Hämoferrum, sowie das syrupartige Hämoglobinextract-Pfeuffer, das flüssige, Malagawein enthaltende Hämoglobinalbuminat-Theurer und Ferrhämin-Hertel, das flüssige Dynamogen-Sauer, das pulverförmige Hämoglobin-Nardi und das *Hämoglobin in lamellis* (Merck), das pulverförmige Roborin, 0,38 bis 0,49 Proc. Fe^2O^3 und 77 bis 82 Proc. Stickstoffsubstanzen enthaltend u. a.

Hämol und Hämogallol werden zwei von R. Kobert entdeckte, durch grosse Resorptionsfähigkeit ausgezeichnete Eisenpräparate genannt, welche durch Einwirkung von Reductionsmitteln auf den Blutfarbstoff des Rinderblutes erhalten werden. Das durch Einwirkung von Zinkstaub erhaltene Präparat wird als Hämol, das durch Einwirkung von Pyrogallollösung gewonnene als Hämogallol bezeichnet. Das Hämol ist ein schwarzbraunes, das Hämogallol ein rothbraunes Pulver. Das Hämol wird durch Schütteln einer defibrinirten, nicht zu concentrirten Blutlösung mit Zinkstaub, Abschlämmen des gebildeten Niederschlages, Lösen desselben in Ammoniumcarbonatlösung, Abscheiden des mitgelösten Zinks (Zinkhämol) durch $(NH^4)^2S$ und schliessliches Fällen der filtrirten Flüssigkeit durch Salzsäure gewonnen.

Brom-Hämol (Bromgehalt 2,7 Proc.) und Jod-Hämol (Jodgehalt 16,6 Proc.) sollen durch Zusatz von wässeriger oder alkoholischer Brom- oder Jodlösung zur Blutlösung und Neutralisation der Mischung mit Alkali bei 0° dargestellt werden. Braune, in Wasser unlösliche Pulver (E. Merck).

Ferrohämol ist ein braunes, fast geschmackloses, 3 Proc. Eisen enthaltendes Pulver. Dasselbe soll nach E. Merck durch Zusatz von verdünnter, möglichst neutraler Eisenoxydsalzlösung zu fünfprocentiger Blutlösung und Neutralisation der Mischung mit Sodalösung bei niedriger Temperatur dargestellt werden.

Das Hämalbumin-Dahmen bildet ein dunkelbraunes, in heissem Wasser leicht mit saurer Reaction lösliches Pulver. Dasselbe scheint aus Blut, welches theilweise durch Pepsin-Salzsäure verdaut ist, hergestellt zu werden.

Milch.

(Kuhmilch.)

Die Milch bildet im normalen Zustande eine undurchsichtige, weisse, wohl auch etwas gelbliche Flüssigkeit von angenehm süsslichem Geschmack und eigenartigem Geruch. Ihre Reaction ist im frischen Zustande in Folge der darin enthaltenen Alkaliphosphate eine amphotere, d. h. sie röthet empfindliches blaues und bläut gleichzeitig empfindliches rothes Lackmuspapier. Das specifische Gewicht derselben schwankt bei 15° C. zwischen 1,029 bis 1,033, im Mittel beträgt es 1,0317. Sie verdankt ihre Entstehung dem Blut, und zwar derartig, dass die Bestandtheile desselben zunächst zum Aufbau der Milchdrüsenzellen dienen, die dann ihrerseits unter fettiger Degeneration zerfallen und dadurch die Milch bilden (Voit, Fürstenberg). Die wesentlichen Bestandtheile der Milch sind Wasser, Fett, Caseïn, Lactalbumin, Milchzucker und anorganische Salze. In geringer Menge enthält sie Citrate, Lactoproteïn, Sauerstoff, Stickstoff und Kohlensäure, sowie auch Spuren von Harnstoff und anderen stickstoffhaltigen Körpern (Lactochrom, Galactin), sowie Cholesterin und Lecithin. Das Mengenverhältniss der Einzelbestandtheile ist kein constantes, dasselbe wird in gewissem Grade beeinflusst von der Individualität, dem Alter, der Haltung und Fütterung des Thieres, von der Tageszeit, zu welcher das Melken stattfand, sowie von der Dauer der Lactation. Bildet die Handelswaare ein Gemisch der Milch mehrerer Kühe, wie es gewöhnlich der Fall zu sein pflegt, so gleichen sich die kleinen Verschiedenheiten in der Zusammensetzung meist aus. Nachstehende Zahlen mögen die mittlere und die Grenzzusammensetzung der normalen Kuhmilch illustriren:

					Im Mittel
Wasser	83,65	bis	90,0	Proc.	87,52 Proc.
Fett	2,80	„	4,5	„	3,50 „
Caseïn	3,0	„	5,0	„	3,50 „
Lactalbumin . . .	0,3	„	0,6	„	0,40 „
Milchzucker. . . .	3,0	„	5,5	„	4,60 „
Asche	0,6	„	0,8	„	0,75 „
Trockensubstanz. .	10,0	„	16,35	„	12,75 „

Von diesen Bestandtheilen findet sich das Caseïn, das Lactalbumin, der Milchzucker und die Aschenbestandtheile in der Milch im gelösten Zustande, während das Fett in Gestalt von mikroskopisch kleinen Tröpfchen, deren Durchmesser zwischen 0,0016 und 0,01 mm schwankt, darin emulsionsartig suspendirt ist. Unter dem Mikroskop erscheint daher die Milch als ein klares Liquidum, in welchem zahllose, stark lichtbrechende, klare Kügelchen von ungleicher Grösse sich befinden. Die Meinungen über den Bau der Fettkügelchen sind getheilt. Während von der einen Seite behauptet wird, dass die Milchkügelchen von einer sehr feinen, unsichtbaren Membran eingeschlossen sind (Hoppe-Seyler, Fleischmann u. A.), wird letzteres von der anderen Seite in Abrede gestellt und angenommen, dass die Fettkügelchen durch Molecularattraction nur von einer Schicht Caseïnlösung umgeben und hierdurch am Zusammenfliessen verhindert werden (Quevenne, Soxhlet u. A.). Für erstere Ansicht scheint der Umstand zu sprechen, dass man der Milch durch Schütteln mit Aether das Fett nicht oder doch nur sehr langsam entziehen kann, für letztere, jetzt wohl allgemein angenommene, dagegen, dass die Fettentziehung eine vollständige ist, wenn man dem Aether $^1/_4$ Volum Alkohol zusetzt.

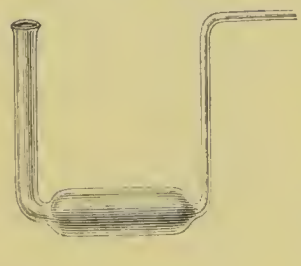
In Anbetracht des Umstandes, dass die Milch, eines der wichtigsten Nahrungsmittel des Menschen, sehr häufig den Gegenstand von Fälschungen bildet, soll in Nachstehendem sowohl die chemische Analyse derselben, als auch deren Prüfung und Werthschätzung, unter Berücksichtigung der Bedürfnisse der Marktcontrole, in gedrängter Kürze einer Besprechung unterworfen werden.

a) Bestimmung der Einzelbestandtheile der Milch.

Soll die Analyse der Milch auch wirklich die Zusammensetzung derselben ergeben, so ist schon auf die Probenahme der Milch Werth zu legen. Handelt es sich nur um ein Quantum Milch, welches zur Untersuchung übergeben wird, so hat man dasselbe, ehe man die zur Analyse zu verwendenden Proben davon nimmt, durch tüchtiges Schütteln sorgfältig zu mischen. Soll die Milch untersucht werden, welche von einer Kuh während eines ganzen Tages producirt wird, so sind Proben der zu den verschiedenen Tageszeiten gewonnenen Milchmengen mit einander in dem Verhältniss zu mischen, in welchem die einzelnen Milcherträge zu den verschiedenen Tageszeiten zu einander standen.

1. Trockensubstanz. Um den Trockensubstanzgehalt der Milch, d. h. die Summe der in derselben enthaltenen nicht flüchtigen Bestandtheile mit möglichster Genauigkeit zu bestimmen, fülle man ein Liebig'sches Trockenröhrchen (Fig. 108) etwa zu ein Drittel mit ausgeglühtem und im Exsiccator erkaltetem Seesand an, wäge alsdann den Apparat mit Inhalt genau, lasse hierauf etwa 5 ccm einer Durchschnittsprobe der zu untersuchenden Milch durch den weiteren Schenkel des Röhrchens auf den Sand fliessen, wäge abermals und trockne endlich die Masse im Wasser- oder Luftbade bei 100° C. in einem Strom trockenen Wasserstoffgases, welchen man durch den engeren Schenkel des Trockenröhrchens einleitet, vollkommen aus. Nach dem Erkalten der eingetrockneten Masse in einem trockenen Luftstrom werde das Trockenröhrchen gewogen, die Operationen zur Erzielung eines constanten Gewichtes wiederholt und schliesslich aus der Gewichtszunahme des Röhrchens, unter Berücksichtigung der angewendeten Milchmenge, der Trockensubstanzgehalt berechnet.

Fig. 108.



In einfacherer und doch für die Praxis genügend genauer Weise lässt sich der Trockensubstanzgehalt der Milch auch in der Weise bestimmen, dass man in einem flachen, gewogenen Tiegel 1 bis 1,5 g Milch im Wasserbade eindampft und den Rückstand dann bei 100° C. bis zum constanten Gewicht trocknet, oder dass man in ein sehr dünnwandiges Glasschälchen, sogenanntes Hofmeister'sches Schälchen, etwa 10 g ausgeglühten, im Exsiccator erkalteten Seesandes bringt, Schälchen nebst Inhalt wägt, hierauf so viel Milch hineinschüttelt, als der Sand aufzusaugen vermag, abermals wägt und die Mischung zunächst im Wasserbade, dann im Luftbade bei 100° C. bis zum constanten Gewicht trocknet.

Ein sehr bequemes Verfahren zur Bestimmung von Trockensubstanz und Fett ist das folgende, von Th. Dietrich angegebene: Filtrirpapier wird in etwa 27 cm lange und 10 cm breite Streifen geschnitten, über einen soliden Holzcylinder von 30 mm Durchmesser fest gewickelt und hierdurch eine 7 bis 8 cm hohe, unten geschlossene Papierhülse hergestellt (vergl. S. 1839). Hierauf fertigt man in gleicher Weise eine Hülse von Watte, die genau in die

Papierhülse hineinpasst, indem man von bester, entfetteter Verbandwatte dem Papier entsprechend lange und breite Streifen schneidet, diese um einen Cylinder von etwa 20 mm Durchmesser sehr fest aufwickelt, unten zu einem Zipfel zusammendreht und diese Hülse dann mittelst des Holzcylinders in die Papierhülse einfügt. Durch mehrmaliges Aufstossen des Holzcylinders wird die am Boden befindliche Watte fest zusammengepresst und so ein dichter Boden von Watte gebildet. Nach dem Herausziehen des Holzcylinders resultirt ein Hohlcylinder, dessen Watteschicht 4 bis 5 mm stark ist. Nachdem dieser Hohlcylinder noch zur Hälfte lose mit Watte gefüllt ist, wird derselbe im Wägegläschen bei 100° C. bis zum constanten Gewicht (A) getrocknet. In einem Wägegläschen wägt man alsdann 15 bis 20 g der gut umgeschüttelten Milch genau ab, giesst dieselbe (15 bis 18 g) vorsichtig in die Wattehülse und wägt das entleerte Gläschen zurück. Die mit Milch beschickte Hülse stellt man auf ein kleines Glasschälchen mit flachem Boden und mit diesem in einen Trockenschrank von 60 bis 80° C. Ist die Milch verdampft, so trocknet man schliesslich bei 100° C. im Wägegläschen bis zum constanten Gewicht (B) und ermittelt nach dem Erkalten die Trockensubstanz aus der Differenz (B — A). Ist die Wattehülse sorgfältig angefertigt, so sickert beim Trocknen keine Milch hindurch.

Soll zur Trockensubstanz- und Fettbestimmung das Adams'sche Verfahren benutzt werden, so lasse man 5 bis 10 g Milch aus einem später zurückzuwägenden Bechergläschen in eine zuvor bei 100° C. bis zum constanten Gewichte getrocknete, durch einen dünnen Platindraht zusammengehaltene Filtrirpapierrolle (aus einem 56 cm langen und 6,5 cm breiten, fettfreien Streifen gefertigt) möglichst vollständig aufsaugen und verfahre dann, wie oben angegeben ist.

2. Caseïn. Zur Bestimmung des Caseïns verdünne man 20 bis 25 g einer Durchschnittsprobe der zu prüfenden Milch mit der 15- bis 20fachen Menge Wasser, füge dann in der Kälte, unter Umrühren, tropfenweise stark verdünnte Essigsäure zu, bis sich das Caseïn als flockiger Niederschlag abscheidet und leite hierauf noch eine viertel bis eine halbe Stunde lang einen Strom von Kohlensäureanhydrid durch die Flüssigkeit. Das abgeschiedene Caseïn + Fett werde sodann auf einem gewogenen Filter gesammelt, zunächst mit Wasser, hierauf mit absolutem Alkohol und endlich mit Aether so lange ausgewaschen, bis bei der Verdunstung des Filtrates kein Rückstand mehr verbleibt, und schliesslich bei 100° C. bis zum constanten Gewicht getrocknet. Vollständiger als durch Auswaschen mit Aether lässt sich das Fett entfernen, wenn man das mit Wasser und Alkohol gewaschene Caseïn in einem Kölbchen mit Aether digerirt und es alsdann auf das ursprüngliche Filter zurückbringt, oder wenn man Filter nebst Inhalt nach dem Auswaschen mit Wasser und Alkohol im Soxhlet'schen Fettextractionsapparat (s. unten) mit Aether auszieht.

Nach Weyl kann das Caseïn auch bestimmt werden, indem man 20 ccm Milch mit 60 ccm Wasser verdünnt, der Mischung unter Umrühren 30 ccm verdünnter Schwefelsäure (1 : 1000) zufügt und nach mehrstündigem Stehen dann, wie oben erörtert ist, verfährt.

3. Lactalbumin. Das in der Milch enthaltene Lactalbumin befindet sich in dem Filtrat des nach obigen Angaben kalt abgeschiedenen Caseïns. Um es zu bestimmen, wird das Filtrat aufgekocht und das abgeschiedene Coagulum, nach vollständiger Klärung, alsdann ebenso wie das Caseïn zur Wägung gebracht.

4. Gesammtmenge der Albuminate. Durch Essigsäure, selbst unter Anwendung von Wärme, wird ein kleiner Theil der in der Milch ent-

haltenen Eiweisskörper, das sogenannte Lactoproteïn, nicht gefällt. Handelt es sich daher um eine Bestimmung der Gesammtmenge der Albuminate, so ist diesem Umstande dadurch Rechnung zu tragen, dass man die in der Milch enthaltenen Eiweisskörper nicht durch Essigsäure, sondern durch frisch gefälltes Kupferhydroxyd abscheidet. Zu diesem Zwecke fügt man nach Ritthausen zu 10 ccm Milch, die auf 200 ccm verdünnt sind, zunächst 5 ccm Kupfersulfatlösung (63,5 g Kupfersulfat zu 1000 ccm Lösung), hierauf einige Tropfen Phenolphtaleïnlösung und alsdann unter Umschwenken tropfenweise so viel Aetzalkalilösung (50 g Kalihydrat in 1000 ccm Wasser) zu, dass die Mischung neutral oder doch nur sehr schwach sauer reagirt, mithin die vorübergehend durch die Anwesenheit des Phenolphtaleïns eintretende Rothfärbung eben noch wieder verschwindet. In keinem Fall darf die Flüssigkeit alkalisch reagiren, da beim geringsten Alkaliüberschuss ein Theil des ausgeschiedenen Caseïnkupfers wieder in Lösung geht und die Flüssigkeit trübe bleibt, während im entgegengesetzten Fall rasches Absetzen des Niederschlages und vollständige Klärung erfolgt. Ist letztere Erscheinung eingetreten, so filtrirt man den Niederschlag durch ein gewogenes Filter von der völlig klaren und farblosen Flüssigkeit ab, wäscht ihn zunächst mit Wasser, dann mit absolutem Alkohol und endlich zur vollständigen Entfernung des mit niedergerissenen Fettes mit Aether (vergl. Caseïnbestimmung). Der auf diese Weise resultirende Niederschlag, welcher die Gesammtmenge der Proteïnsubstanzen gebunden an Kupferoxyd enthält, wird hierauf bei 125° C. bis zum constanten Gewicht getrocknet, nach dem Erkalten gewogen, dann vorsichtig bei Luftzutritt bis zur vollständigen Verbrennung der Proteïnsubstanzen geglüht und das Gewicht des zurückbleibenden, kohlefreien Kupferoxyds von dem des Proteïn-Kupferoxyds abgezogen. Die Differenz beider Gewichte entspricht der Menge von Proteïnstoffen, welche in 10 ccm der angewendeten Milch enthalten war. Um die 10 ccm Milch in Gramme umzurechnen, nimmt man als durchschnittliches specifisches Gewicht derselben 1,03 an, setzt also 10 ccm Milch = 10,3 g. Die Menge des in obigem Proteïn-Kupferoxydniederschlag enthaltenen Proteïns kann auch durch Ermittelung des Stickstoffgehaltes desselben nach Kjeldahl (s. S. 13) und Multiplication dieses Werthes mit 6,25 bestimmt werden.

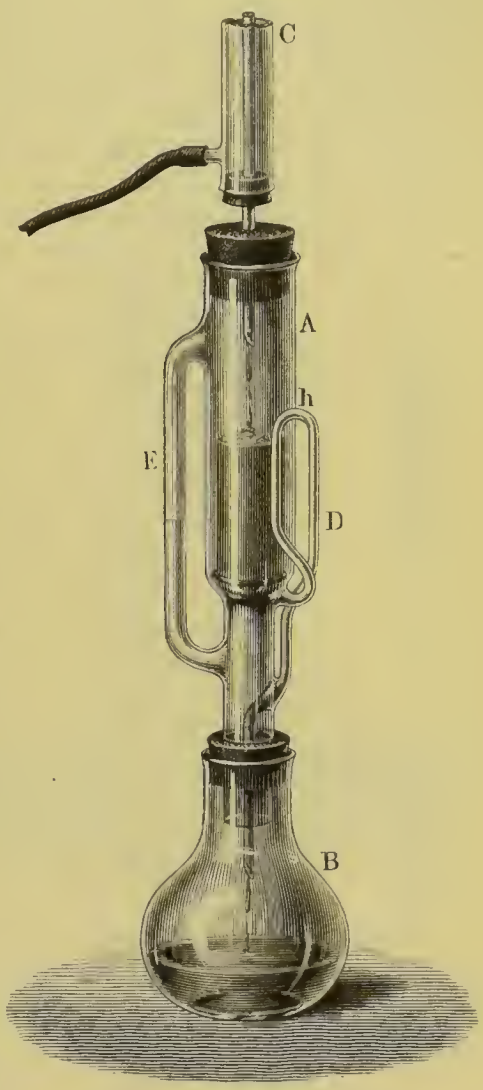
5. Stickstoff. Um den Stickstoffgehalt der Milch zu ermitteln, dampft man 20 g davon unter Zusatz von etwas ausgeglühtem Seesand in einem sehr dünnwandigen Glasschälchen (Hofmeister'sches Glasschälchen) im Wasserbade zur Trockne ein, zerdrückt das Glasschälchen sammt Inhalt in einem Mörser, mischt es mit Natronkalk und bestimmt den Stickstoff nach der Methode von Will und Varrentrapp (s. S. 12). Oder man verdampft 20 g Milch in einem Kölbchen fast zur Trockne und bestimmt in dem Rückstande den Stickstoff nach Kjeldahl (s. S. 13). Der ermittelte Stickstoff, multiplicirt mit 6,25, ergiebt dann annähernd ebenfalls den Gesammtgehalt an Eiweisskörpern (Caseïn + Lactalbumin + Lactoproteïn).

6. Fettgehalt. Zur Bestimmung des Fettgehaltes der Milch dient entweder die nach 1. erhaltene Trockensubstanz, d. h. die mit Sandzusatz oder in der Wattehülse (nach Dietrich) gewogenen Rückstände, oder direct eine Probe der ursprünglichen Milch.

Im ersteren Fall extrahirt man die mit Sand eingedampfte Milch oder die in der Wattehülse gewogene Trockensubstanz (soll nur das Fett und nicht auch die Trockensubstanz ermittelt werden, so genügt natürlich das Austrocknen bei 60 bis 80° C.) in einem geeigneten Extractionsapparat mit Aether, verdunstet dann das Lösungsmittel und wägt das zurückbleibende Fett. Von den Extractionsapparaten, welche hierzu Verwendung finden, ist der von

Soxhlet construirte (Fig. 109[1]) der zweckentsprechendste. Die mit Sand eingedampfte (vergl. oben 1.) und hierauf sammt dem Hofmeister'schen Schälchen zerriebene Milch wird in eine cylindrische Hülse von Filtrirpapier gefüllt, welche folgendermaassen angefertigt wird: Man rollt um einen cylindrischen Holzkern, dessen Durchmesser etwa 4 mm geringer ist als die Weite des Extractionscylinders *A*, ein Stück Filtrirpapier zweimal herum, lässt dasselbe an der ebenen Basis des Holzcylinders etwa 15 mm über den Rand des Holzstückes überstehen, bricht diesen überstehenden Theil derartig um, wie man ein Packet schliesst, und ebnet den auf diese Weise gebildeten Boden der Hülse durch kräftiges Aufdrücken.

Fig. 109.



Der Aether filtrirt durch eine derartige Papierhülse, deren Boden man noch mit etwas fettfreier Watte bedecken kann, ebenso klar wie durch ein gewöhnliches Filter. Nach dem Einfüllen der zu extrahirenden Masse legt man etwas fettfreie Watte auf dieselbe, um ein Herausschleudern des Pulvers durch die einfallenden Aethertropfen zu verhindern. Damit die am Boden des Extractionscylinders *A* befindliche Heberöffnung durch die Hülse nicht verschlossen werde, stellt man letztere auf ein Stück Drahtnetz oder auf einen 3 bis 4 mm breiten Blechring, und zwar derartig, dass der obere Rand der Papierhülse sich wenigstens 3 mm unter dem höchsten Punkt *h* der Heberkrümmung befindet, da anderenfalls der Rand der Hülse Fett zurückhält. Es ist ferner zu beachten, dass der in dem Kühler *C* wieder condensirte Aether immer in die Hülse tropfe. Den derartig hergerichteten Apparat verbindet man alsdann mit dem genau gewogenen, trockenen Kölbchen *B*, welches etwa 25 ccm wasserfreien, vollständig flüchtigen Aethers enthält, giesst hierauf in den Extractionscylinder *A* noch so viel Aether, dass er durch den Heber überfliesst, und stellt dann das Kölbchen in Wasser von 60 bis 70° C. oder auf ein mässig erwärmtes Wasserbad, nachdem der Apparat mit einem Rückflusskühler mit etwas weitem Kühlrohr oder noch zweckmässiger mit einem Soxhlet'schen Kugelkühler in Verbindung gebracht ist. Sobald aus dem Kölbchen so viel Aether nach *A* überdestillirt ist, dass letzterer das Niveau *h* erreicht hat, fliesst derselbe, nach Auflösung des zu extrahirenden Fettes, durch den Heber *D* nach dem Kölbchen zurück, um von dort von Neuem nach *A* überzudestilliren und die auszuziehende

[1]) Die neueren, nach Dietrich construirten Apparate haben keine Korkverschlüsse, sondern bei ihnen ist der Kühler *C* und der Extractionsapparat *A* mit einem Glasansatz versehen, der in die entsprechenden Theile eingeschliffen ist.

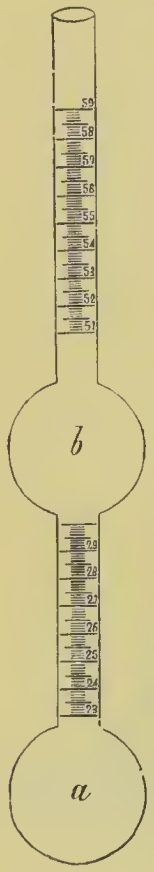
Masse abermals zu entfetten. Wird das Kölbchen *B* constant auf 60 bis 70° C. erwärmt, so wird die zu extrahirende Substanz in einer halben bis einer Stunde durch die intermittirende Wirkung des Hebers *D* 12- bis 14mal mit Aether regelrecht ausgelaugt. Zur grösseren Sicherheit setzt man das Extrahiren zwei bis drei Stunden lang fort. Von der in dem Kölbchen *B* befindlichen Fettlösung wird schliesslich der Aether verjagt oder nach Entfernung der extrahirten Papierhülle in den Extractionscylinder *A* abdestillirt, der Rückstand ein bis zwei Stunden bei 100° C. getrocknet und gewogen.

Sollte die Milch mit Sand nicht in einem Hofmeister'schen, sondern in einem gewöhnlichen Schälchen eingedampft sein, so ist der Verdampfungsrückstand sorgfältig herauszukratzen und das Schälchen mehrfach mit Aether nachzuspülen, welchen man dann in den Extractionscylinder *A* eingiesst.

Die Wattehülsen, welche die zu extrahirende Trockensubstanz enthalten, können direct in den Soxhlet'schen Apparat eingesetzt werden.

Um den Fettgehalt direct in der zu untersuchenden Milch zu ermitteln, empfiehlt sich bei Einzelbestimmungen das einfache und zugleich sehr exacte Verfahren von Schmid-Bondzynski, bei Massenbestimmungen (Molkereibetrieb) das aräometrische Verfahren von Soxhlet oder noch mehr das acid-butyrometrische Verfahren von Gerber.

Fig. 110.



Zur Ermittelung des Fettgehaltes der Milch nach Schmid-Bondzynski dient der durch Fig. 110 illustrirte, in den Handlungen chemischer Utensilien, zum Preise von 1,50 Mk. erhältliche Apparat. In die Kugel *a* desselben bringt man mit Hülfe einer Pipette 10 ccm der vorher gut durchgeschüttelten Milch, sowie 10 ccm rauchender Salzsäure (vom specif. Gewicht 1,19) und erhitzt diese Mischung auf dem Drahtnetz, bis das ausgeschiedene Caseïn gelöst ist und die Mischung durch entweichende Gasblasen in lebhaftes Aufwallen geräth. Da diese Operation nur etwa eine Minute in Anspruch nimmt, so hält man den Apparat direct mit der Hand auf dem erhitzten Drahtnetz. Die etwas bräunlich gefärbte, durch die ausgeschiedenen Fetttröpfchen schwach getrübte Flüssigkeit wird hierauf auf etwa 40° C. abgekühlt, das Rohr soweit mit Aether gefüllt, dass der oberste Theilstrich der Scala noch nicht erreicht wird, das Rohr dann mit einem guten Korkstopfen fest verschlossen und der Inhalt fünf Minuten lang kräftig geschüttelt. Nach Verlauf einer halben Stunde liest man das Volum der klaren Aetherfettschicht ab, indem man an der Scala oben und unten je den unteren Meniscus berücksichtigt und die Differenz beider Ablesungen als das gesuchte Volumen notirt. Von dieser Aetherfettschicht misst man hierauf mit einer Pipette vorsichtig 20 ccm ab, bringt dieselben in ein leichtes, genau gewogenes, trockenes Kölbchen, dunstet den Aether bei mässiger Wärme ab, trocknet das restirende Fett bei 100° C. bis zum constanten Gewicht und wägt. Die Berechnung des erzielten Resultats ist sehr einfach. Angenommen, die Aetherfettschicht habe bei der Ablesung oben 53,4 und unten 24,6 ergeben, das Volumen derselben habe also 53,4 — 24,6 = 28,8 ccm betragen und das aus 20 ccm dieser Aetherfettlösung gewonnene Milchfett habe 0,223 g gewogen, so enthielten die gesammten 28,8 ccm Aetherfettlösung 0,321 g Fett:

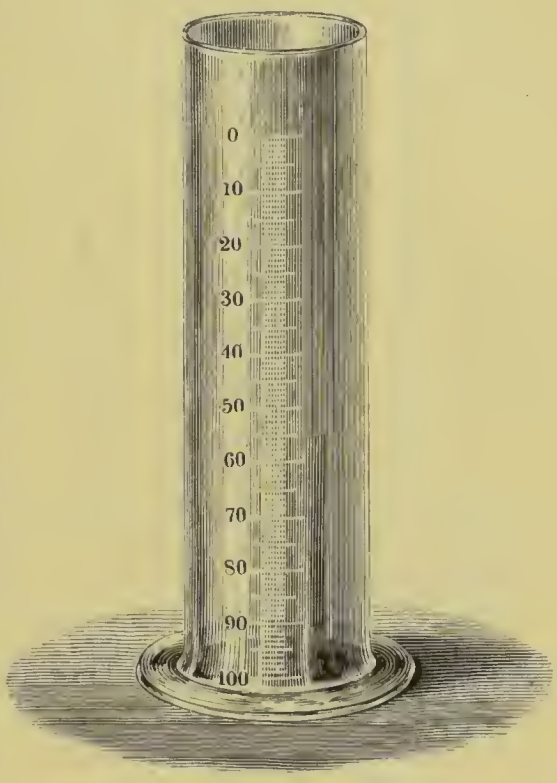
$$20 : 0{,}223 = 28{,}8 : x; \quad x = 0{,}321.$$

10 ccm Milch (= 10,3 g) enthalten somit 0,321 g Fett = 3,11 Proc.

$$10{,}3 : 0{,}321 = 100 : x; \quad x = 3{,}11.$$

Das Soxhlet'sche aräometrische Verfahren beruht darauf, dass beim Schütteln gemessener Mengen von Milch, Kalilauge und Aether das Fett vollständig in den Aether hineingeht und sich in Folge dessen die Concentration dieser Aetherfettlösung, bezüglich der Fettgehalt derselben, direct durch eine genaue Bestimmung des specifischen Gewichtes ermitteln lässt. Zu diesem Zweck werden 200 ccm Milch mit 10 ccm Kalilauge von 1,26 bis 1,27 specif. Gewicht und 60 ccm wasserhaltigen Aethers geschüttelt, die klar abgesetzte Aetherfettlösung dann mit Hülfe eines Kautschukgebläses in einen Cylinder gedrückt, in welchem sich ein Aräometer befindet und mit diesem bei 17,5° C. das specifische Gewicht der Aetherfettlösung ermittelt. Mit Hülfe von Tabellen, welche dem Apparat, im Verein mit einer genauen Beschreibung der Handhabung desselben, beigegeben sind, kann man schliesslich den Fettgehalt der Milch, der dem abgelesenen specifischen Gewicht entspricht, direct finden. Der Preis eines derartigen, unter Umständen jedoch ziemlich viel Aether consumirenden Apparates stellt sich auf 55 Mk.

Fig. 111.



Nach dem sehr schnell und dabei durchaus exact arbeitenden Gerber'schen acid-butyrometrischen Verfahren bringt man in ein besonderes, mit Scala versehenes Röhrchen 10 ccm Schwefelsäure von 1,820 bis 1,825 specif. Gewicht, 1 ccm Amylalkohol und 11 ccm Milch, verschliesst das Röhrchen mit einem Kautschukstopfen und schüttelt die Mischung um. Nachdem das Röhrchen noch einige Minuten lang in Wasser von 60 bis 70° C. eingetaucht gewesen ist, wird es dreimal je zwei bis drei Minuten lang in der Kreisel-Centrifuge ausgeschleudert, von Neuem einige Minuten in Wasser von 60 bis 70° C. eingetaucht und alsdann der Fettgehalt der untersuchten Milch direct an der Scala abgelesen. In dieser Kreisel-Centrifuge, welche auch zur Wasserbestimmung in der Butter und zu anderen Zwecken dienen kann, können gleichzeitig 8 bis 24 Milchproben ausgeschleudert werden. Der Preis einer solchen Centrifuge, einschliesslich der zur Milchfettbestimmung erforderlichen Röhrchen, ist ein verhältnissmässig hoher: 75 bis 80 Mk.

Ueber weitere Methoden der Fettbestimmung in der Milch s. unten.

7. Rahmgehalt. Um die Rahmmenge zu bestimmen, welche eine Milch abzuscheiden im Stande ist, füllt man dieselbe in einen 4 cm weiten, 100 ccm fassenden, graduirten Cylinder, lässt sie 24 Stunden bei mittlerer Temperatur (15° C.) stehen und sieht dann zu, wie viel Raumtheile Rahm sich auf der Milch befinden. Gewöhnlich benutzt man zu diesem Zweck das Cremometer von Chevalier (Fig. 111), welches, bis zum Nullpunkt mit Milch angefüllt, direct gestattet, die Raumtheile Rahm an der darin befindlichen Scala abzulesen. Gute ganze Milch scheidet gewöhnlich 10 bis 14 Proc., Marktmilch 6 bis 8 Proc. Rahm ab. Die Bestimmung der Rahm-

menge hat für die Beurtheilung der Milch nur einen untergeordneten Werth, da ein hoher Rahmgehalt nicht mit Sicherheit auch einen hohen Fettgehalt bedingt und umgekehrt.

Am Boden des Cremometers scheide sich kein Schmutz etc. ab.

8. Milchzucker. Ueber die quantitative Bestimmung des Milchzuckers in der Milch s. S. 923.

9. Asche. Zur Bestimmung des Aschengehaltes dampft man 25 g der zu prüfenden Milch in einem Platintiegel oder besser in einem flachen Platinschälchen nach Zusatz einiger Tropfen Essigsäure im Wasserbade zur Trockne ein, verkohlt den Rückstand vollständig, zieht die verkohlte Masse mehrmals mit heissem Wasser aus und giesst jedesmal die erzielte Lösung von der Kohle klar ab. Die im Tiegel verbleibende Kohle wird alsdann nach abermaligem Trocknen durch starkes Glühen weiss gebrannt, hierauf der wässerige Auszug nach und nach zugesetzt, verdampft, der Rückstand schwach geglüht und nach dem Erkalten gewogen. Die directe Einäscherung der eingedampften Milch liefert häufig ungenaue Resultate, da durch die hohe Temperatur, welche die Verbrennung der ausgeschiedenen Kohle erfordert, etwas Chlornatrium verflüchtigt wird.

b) Abgekürzte Milchanalyse.

Für die polizeiliche Controle der Marktmilch ist es nothwendig, die Milch mittelst Methoden zu prüfen, welche, unbeschadet der Genauigkeit, innerhalb sehr kurzer Zeit, und zwar möglichst ohne Laboratorium und ohne Schulung in chemischen Arbeiten, ausgeführt werden können. Die in diesem Sinn brauchbaren Methoden bestehen in einer Prüfung der Reaction, einer Bestimmung des specifischen Gewichtes und weiter in einer Ermittelung des Fettgehaltes.

1. Reaction. Wie bereits S. 1825 erwähnt, ist die Reaction der frischen Milch eine amphotere, d. h. normale Milch verändert sowohl empfindliches blaues, als auch empfindliches rothes Lackmuspapier. Wendet man nur violett gefärbtes Lackmuspapier (s. S. 1760) zur Prüfung an, so wird dieses durch normale Milch keine Veränderung erleiden.

2. Specifisches Gewicht. Das specifische Gewicht der normalen Milch schwankt bei 15° C. zwischen 1,029 und 1,033, im Mittel beträgt es 1,0317; das specifische Gewicht der abgerahmten oder sogenannten blauen Milch schwankt zwischen 1,0325 und 1,0365, es beträgt im Mittel 1,0345. Wird die Milch mit Wasser verfälscht, so muss sie eine Erniedrigung des specifischen Gewichtes erleiden, wird sie dagegen mehr oder minder stark abgerahmt, so muss das specifische Gewicht eine Erhöhung erfahren. In beiden Fällen wird also eine genaue Bestimmung des specifischen Gewichtes, unter Berücksichtigung der äusseren Beschaffenheit, wesentliche Anhaltspunkte für die Beurtheilung der Milch liefern. Die durch Wasserzusatz bedingte Verminderung des specifischen Gewichtes beträgt für normale und für abgerahmte Milch:

	Normale Milch	Abgerahmte Milch
rein	1,029 bis 1,033	1,0325 bis 1,0365
1/10 Wasser . .	1,026 „ 1,029	1,029 „ 1,0325
2/10 „ . .	1,023 „ 1,026	1,026 „ 1,029
3/10 „ . .	1,020 „ 1,023	1,0225 „ 1,026
4/10 „ . .	1,017 „ 1,020	1,0195 „ 1,0225
5/10 „ . .	1,014 „ 1,017	1,016 „ 1,0195

Die Bestimmung des specifischen Gewichtes der Milch wird nur dann unmittelbar keinen Anhalt liefern, wenn gleichzeitig Abrahmung und Ver-

dünnung mit Wasser stattgehabt hat. Eine solche, nach zwei Richtungen hin verfälschte, unter Umständen das normale specifische Gewicht zeigende Milch wird sich jedoch, abgesehen von dem niedrigen specifischen Gewicht der blauen Milch, welche dieselbe nach der Abrahmung liefert, leicht durch das Aeussere, die bläulichweisse Farbe und durchscheinende Beschaffenheit, zu erkennen geben. Letzteres wird sich besonders bemerkbar machen, wenn man einen Tropfen auf einen geschwärzten Untergrund fallen lässt und die Färbung desselben mit der eines Tropfens normaler Milch vergleicht. Unter Berücksichtigung dieses Umstandes erscheint eine als „ganze Milch“ (s. S. 1849) bezeichnete Milch als verdächtig, wenn sich ihr specifisches Gewicht bei 15° C. wesentlich von 1,0317 entfernt, sie ist mit hoher Wahrscheinlichkeit als gefälscht zu betrachten, wenn ihr specifisches Gewicht bei 15° C. unter 1,029 oder über 1,033 beträgt. Findet sich bei der Marktcontrole eine als „ganze Milch“ bezeichnete Milch, welche bei 15° C. ein unter oder über jenen Grenzzahlen liegendes specifisches Gewicht zeigt, so ist dieselbe von Seiten des Controlirenden zu beanstanden und von derselben eine etwas grössere Probe behufs weiterer Untersuchung, besonders behufs Bestimmung des Fettgehaltes zu entnehmen.

Fig. 112.

Zur Ermittelung des specifischen Gewichtes der Milch kann jedes genau gearbeitete Aräometer, ebenso auch das Pyknometer und die Mohr'sche Wage dienen. Das verbreitetste und besonders für die Marktcontrole geeignete derartige Instrument ist das Lactodensimeter von Quevenne und Müller (Fig. 112). Letzteres ist ein Aräometer, an welchem sich die specifischen Gewichte von 1,014 bis 1,042 direct ablesen lassen. Auf der Scala desselben sind jedoch nur je die zweite und dritte Decimale verzeichnet, so dass also die Zahlen 14 bis 42 einem specifischen Gewicht von 1,014 bis 1,042 entsprechen. Da sich indessen das specifische Gewicht der Milch mit der Temperatur derselben ändert, so ist letztere gleichzeitig mit jeder specifischen Gewichtsbestimmung zu ermitteln und alsdann das gefundene specifische Gewicht auf die Normaltemperatur von 15° C. zu reduciren. Bei den neueren Lactodensimetern befindet sich das Thermometer in dem Aräometer selbst, anderenfalls ist die Temperatur der Milch gesondert mittelst eines empfindlichen Thermometers zu messen. Die Reduction des ermittelten specifischen Gewichtes auf Normaltemperatur von 15° C. geschieht nach den nachstehenden, von Chr. Müller für ganze und für abgerahmte Milch bearbeiteten Tabellen I, II (s. S. 1844 u. f.). Der Gebrauch derselben ist sehr einfach. Hatte man z. B. ganze Milch bei 20° C. untersucht und an dem Lactodensimeter 30 Grade, entsprechend einem specifischen Gewicht von 1,030, abgelesen, so findet man in der durch die Zahl 30 bezeichneten Horizontalspalte der Correctionstabelle, wenn man von links nach rechts bis zu der Stelle vorwärts geht, an welcher sie von der mit 20 überschriebenen Verticalspalte geschnitten wird, die Zahl 31,2, welche dem specifischen Gewicht der untersuchten Milch bei 15° C. 1,0312 entspricht. Eine ungefähre Correction kann man dadurch vornehmen, dass man für jeden Grad über 15° C. den abgelesenen

Tabelle I.

Correctionstabelle für ganze Milch (Chr. Müller).

Wärmegrade der Milch nach Celsius.

Grade am Lactodensimeter	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	2
14	13,2	13,3	13,4	13,5	13,6	13,7	13,8	14,0	14,1	14,2	14,4	14,6	14,8	15,0	15,2	15,4	1
15	14,2	14,3	14,4	14,5	14,6	14,7	14,8	15,0	15,1	15,2	15,4	15,6	15,8	16,0	16,2	16,4	1
16	15,2	15,3	15,4	15,5	15,6	15,7	15,8	16,0	16,1	16,3	16,5	16,7	16,9	17,1	17,3	17,5	1
17	16,2	16,3	16,4	16,5	16,6	16,7	16,8	17,0	17,1	17,3	17,5	17,7	17,9	18,1	18,3	18,5	1
18	17,2	17,3	17,4	17,5	17,6	17,7	17,8	18,0	18,1	18,3	18,5	18,7	18,9	19,1	19,3	19,5	1
19	18,2	18,3	18,4	18,5	18,6	18,7	18,8	19,0	19,1	19,3	19,5	19,7	19,9	20,1	20,3	20,5	2
20	19,1	19,2	19,3	19,4	19,5	19,6	19,8	20,0	20,1	20,3	20,5	20,7	20,9	21,1	21,3	21,5	2
21	20,1	20,2	20,3	20,4	20,5	20,6	20,8	21,0	21,2	21,4	21,6	21,8	22,0	22,2	22,4	22,6	2
22	21,1	21,2	21,3	21,4	21,5	21,6	21,8	22,0	22,2	22,4	22,6	22,8	23,0	23,2	23,4	23,6	2
23	22,1	22,2	22,3	22,4	22,5	22,6	22,8	23,0	23,2	23,4	23,6	23,8	24,0	24,2	24,4	24,6	2
24	23,1	23,2	23,3	23,4	23,5	23,6	23,8	24,0	24,2	24,4	24,6	24,8	25,0	25,2	25,4	25,6	2
25	24,0	24,1	24,2	24,3	24,5	24,6	24,8	25,0	25,2	25,4	25,6	25,8	26,0	26,2	26,4	26,6	2
26	25,0	25,1	25,2	25,3	25,5	25,6	25,8	26,0	26,2	26,4	26,6	26,9	27,1	27,3	27,5	27,7	2
27	26,0	26,1	26,2	26,3	26,5	26,6	26,8	27,0	27,2	27,4	27,6	27,9	28,2	28,4	28,6	28,8	2
28	26,9	27,0	27,1	27,2	27,4	27,6	27,8	28,0	28,2	28,4	28,6	28,9	29,2	29,4	29,6	29,9	3
29	27,8	27,9	28,1	28,2	28,4	28,6	28,8	29,0	29,2	29,4	29,6	29,9	30,2	30,4	30,6	30,9	3
30	28,7	28,8	29,0	29,2	29,4	29,6	29,8	30,0	30,2	30,4	30,6	30,9	31,2	31,4	31,6	31,9	3
31	29,7	29,8	30,0	30,2	30,4	30,6	30,8	31,0	31,2	31,4	31,7	32,0	32,3	32,5	32,7	33,0	3
32	30,6	30,8	31,0	31,2	31,4	31,6	31,8	32,0	32,2	32,4	32,7	33,0	33,3	33,6	33,8	34,1	3
33	31,6	31,8	32,0	32,2	32,4	32,6	32,8	33,0	33,2	33,4	33,7	34,0	34,3	34,6	34,9	35,2	3
34	32,5	32,7	32,9	33,1	33,3	33,5	33,8	34,0	34,2	34,4	34,7	35,0	35,3	35,6	35,9	36,2	3
35	33,4	33,6	33,8	34,0	34,2	34,4	34,7	35,0	35,2	35,4	35,7	36,0	36,3	36,6	36,9	37,2	3

Tabelle II.

orrectionstabelle für abgerahmte Milch (Chr. Müller).

Wärmegrade der Milch nach Celsius.

8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25
,3	17,4	17,5	17,6	17,7	17,8	17,9	18,0	18,1	18,2	18,4	18,6	18,8	18,9	19,1	19,3	19,5	19,7
,3	18,4	18,5	18,6	18,7	18,8	18,9	19,0	19,1	19,2	19,4	19,6	19,8	19,9	20,1	20,3	20,5	20,7
,3	19,4	19,5	19,6	19,7	19,8	19,9	20,0	20,1	20,2	20,4	20,6	20,8	20,9	21,1	21,3	21,5	21,7
,3	20,4	20,5	20,6	20,7	20,8	20,9	21,0	21,1	21,2	21,4	21,6	21,8	21,9	22,1	22,3	22,5	22,7
,3	21,4	21,5	21,6	21,7	21,8	21,9	22,0	22,1	22,2	22,4	22,6	22,8	22,9	23,1	23,3	23,5	23,7
,3	22,4	22,5	22,6	22,7	22,8	22,9	23,0	23,1	23,2	23,4	23,6	23,8	23,9	24,1	24,3	24,5	24,7
,2	23,3	23,4	23,5	23,6	23,7	23,9	24,0	24,1	24,2	24,4	24,6	24,8	24,9	25,1	25,3	25,5	25,7
,1	24,2	24,3	24,4	24,5	24,6	24,8	25,0	25,1	25,2	25,4	25,6	25,8	25,9	26,1	26,3	26,5	26,7
,1	25,2	25,3	25,4	25,5	25,6	25,8	26,0	26,1	26,3	26,5	26,7	26,9	27,0	27,2	27,4	27,6	27,8
,1	26,2	26,3	26,4	26,5	26,6	26,8	27,0	27,1	27,3	27,5	27,7	27,9	28,1	28,3	28,5	28,7	28,9
,1	27,2	27,3	27,4	27,5	27,6	27,8	28,0	28,1	28,3	28,5	28,7	28,9	29,1	29,3	29,5	29,7	29,9
1	28,2	28,3	28,4	28,5	28,6	28,8	29,0	29,1	29,3	29,5	29,7	29,9	30,1	30,3	30,5	30,7	30,9
,3	29,2	29,3	29,4	29,5	29,6	29,8	30,0	30,1	30,3	30,5	30,7	30,9	31,1	31,3	31,5	31,7	31,9
,1	30,2	30,3	30,4	30,5	30,6	30,8	31,0	31,2	31,4	31,6	31,8	32,0	32,2	32,4	32,6	32,8	33,0
1	31,2	31,3	31,4	31,5	31,6	31,8	32,0	32,2	32,4	32,6	32,8	33,0	33,2	33,4	33,6	33,9	34,1
1	32,2	32,3	32,4	32,5	32,6	32,8	33,0	33,2	33,4	33,6	33,8	34,0	34,2	34,4	34,6	34,9	35,2
1	33,2	33,3	33,4	33,5	33,6	33,8	34,0	34,2	34,4	34,6	34,8	35,0	35,2	35,4	35,6	35,9	36,2
0	34,1	34,2	34,3	34,4	34,6	34,8	35,0	35,2	35,4	35,6	35,8	36,0	36,2	36,4	36,6	36,9	37,2
,0	35,1	35,2	35,3	35,4	35,6	35,8	36,0	36,2	36,4	36,6	36,9	37,1	37,3	37,5	37,7	38,0	38,3
0	36,1	36,2	36,3	36,4	36,6	36,8	37,0	37.2	37,4	37,6	37,9	38,2	38,4	38,6	38,8	39,1	39,4
0	37,1	37,2	37,3	37,4	37,6	37,8	38,0	38,2	38,4	38,6	38,9	39,2	39,4	39,7	39,9	40,2	40,5
9	38,0	38,2	38,3	38,4	38,6	38,8	39,0	39,2	39,4	39,6	39,9	40,2	40,4	40,7	41,0	41,3	41,6
8	38,9	39,1	39,2	39,4	39,6	39,8	40,0	40,2	40,4	40,6	40,9	41,2	41,4	41,7	42,0	42,3	42,6

III. Tabelle,

welche die den abgeschiedenen Zehntel-Cubikcentimetern Aetherfettlösung entsprechenden Fettprocente anzeigt (F. Schmidt, B. Tollens).

Zehntel ccm Aetherfettlös.	Entsprechen Proc. Fett	Zehntel ccm	Entsprechen Proc. Fett	Zehntel ccm	Entsprechen Proc. Fett	Zehntel ccm	Entsprechen Proc. Fett	Zehntel ccm	Entsprechen Proc. Fett
1 Zehntel	1,339	12	3,583	23	7,016	34	12,494	45	17,972
1,5	1,441	12,5	3,685	23,5	7,265	34,5	12,743	45,5	18,221
2	1,543	13	3,787	24	7,514	35	12,992	46	18,470
2,5	1,645	13,5	3,889	24,5	7,763	35,5	13,241	46,5	18,719
3	1,747	14	3,991	25	8,012	36	13,490	47	18,968
3,5	1,849	14,5	4,093	25,5	8,261	36,5	13,739	47,5	19,217
4	1,951	15	4,195	26	8,510	37	13,988	48	19,466
4,5	2,053	15,5	4,297	26,5	8,759	37,5	14,237	48,5	19,715
5	2,155	16	4,399	27	9,008	38	14,486	49	19,964
5,5	2,257	16,5	4,501	27,5	9,257	38,5	14,735	49,5	20,213
6	2,359	17	4,628	28	9,506	39	14,984	50	20,462
6,5	2,461	17,5	4,792	28,5	9,755	39,5	15,233	50,5	20,711
7	2,563	18	4,956	29	10,004	40	15,482	51	20,960
7,5	2,665	18,5	5,129	29,5	10,253	40,5	15,731	51,5	21,209
8	2,767	19	5,306	30	10,502	41	15,980	52	21,458
8,5	2,869	19,5	5,483	30,5	10,751	41,5	16,229	52,5	21,707
9	2,971	20	5,660	31	11,000	42	16,478		
9,5	3,073	20,5	5,837	31,5	11,249	42,5	16,727		
10	3,175	21	6,020	32	11,498	43	16,976		
10,5	3,277	21,5	6,269	32,5	11,747	43,5	17,225		
11	3,379	22	6,518	33	11,996	44	17,474		
11,5	3,481	22,5	6,767	33,5	12,245	44,5	17,723		

Tabelle IV.

Der Trockensubstanzgehalt der Milch beträgt (in Gramm für 100 ccm):

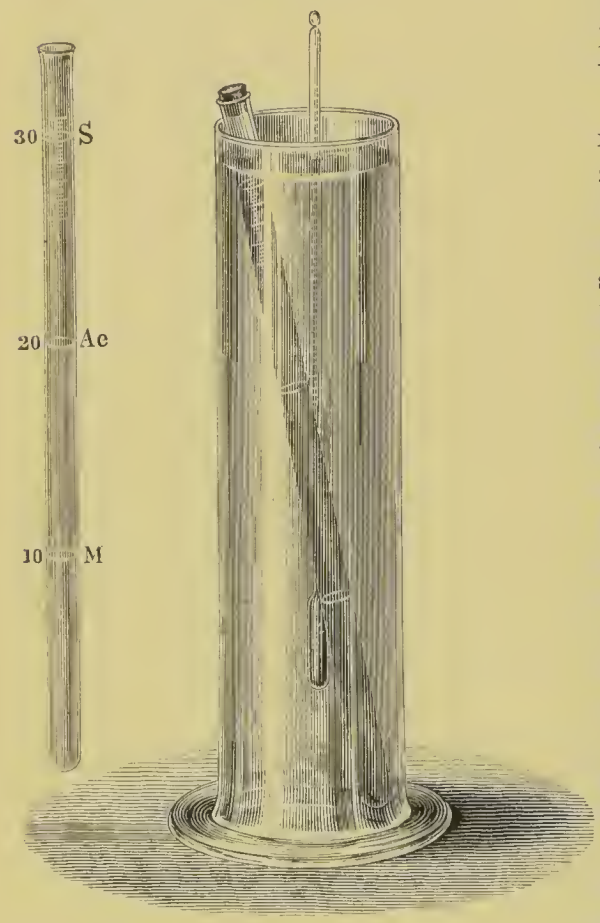
Bei einem specif. Gew. der Milch von	Bei einem Fettgehalt der Milch (in Gramm für 100 ccm) von:																
	1,4	1,6	1,8	2,0	2,2	2,4	2,6	2,8	3,0	3,2	3,4	3,6	3,8	4,0	4,2	4,4	4,6
1,028	9,0	9,3	9,5	9,7	10,0	10,2	10,4	10,7	10,9	11,1	11,4	11,6	11,8	12,1	12,3	12,5	12,8
1,029	9,3	9,5	9,8	10,0	10,2	10,5	10,7	10,9	11,2	11,4	11,6	11,9	12,1	12,3	12,6	12,8	13,0
1,030	9,5	9,8	10,0	10,2	10,5	10,7	10,9	11,2	11,4	11,6	11,9	12,1	12,4	12,6	12,8	13,1	13,3
1,031	9,8	10,0	10,3	10,5	10,7	11,0	11,2	11,4	11,7	11,9	12,2	12,4	12,6	12,9	13,1	13,3	13,6
1,032	10,0	10,3	10,5	10,8	11,0	11,2	11,5	11,7	11,9	12,2	12,4	12,6	12,9	13,1	13,3	13,6	13,8
1,033	10,3	10,6	10,8	11,0	11,3	11,5	11,7	12,0	12,2	12,4	12,7	12,9	13,1	13,4	13,6	13,8	14,1
1,034	10,6	10,8	11,0	11,3	11,5	11,7	12,0	12,2	12,4	12,7	12,9	13,1	13,4	13,6	13,8	14,1	14,3
1,035	10,8	11,0	11,3	11,5	11,7	12,0	12,2	12,4	12,7	12,9	13,2	13,4	13,6	13,9	14,1	14,3	14,6
1,036	11,1	11,3	11,5	11,8	12,0	12,3	12,5	12,7	13,0	13,2	13,4	13,7	13,9	14,1	14,4	14,6	14,8

Scalentheilen 0,2 zuzählt, für jeden Grad unter 15° C. dagegen 0,2 abzieht. Für obiges Beispiel würde sich somit ergeben $30 + 5 \times 0{,}2 = 31$ oder ein specifisches Gewicht von 1,031 bei 15° C.

Bei der Ermittelung des specifischen Gewichtes der Milch ist das trockene Lactodensimeter langsam in die in einem etwa 4 cm weiten Cylinder befindliche Milch einzusenken, das Niveau der Milch dann in die Höhe des Auges zu bringen und den mit diesem Niveau zusammenfallenden Theilstrich des Lactodensimeters schliesslich als specifisches Gewicht abzulesen. Die Milch zieht sich gewöhnlich am Lactodensimeter etwas in die Höhe, so dass der fragliche Theilstrich bisweilen dem Auge nicht direct sichtbar ist.

An Stelle des Quevenne-Müller'schen Lactodensimeters dient jetzt auch vielfach das Soxhlet'sche Milcharäometer, dessen Scalentheilstriche 24 bis 38 (einem specif. Gewicht 1,024 bis 1,038 entsprechend) weiter aus einander liegen als bei ersterem Instrument.

Fig. 113.



3. Fettgehalt. Die verschiedenen optischen Methoden, welche zur schnellen Bestimmung des Fettes empfohlen sind, basiren darauf, dass einestheils die Milch um so undurchsichtiger ist, je mehr sie Fett enthält, und anderentheils, dass nach dem grösseren oder geringeren Fettgehalt der Milch derselben auch eine grössere oder geringere Menge Wasser zugesetzt werden kann, ehe sie durchscheinend wird. Diese Methoden können jedoch nur einen geringen Anspruch auf Genauigkeit machen, da es der Fettgehalt nicht allein ist, welcher die Undurchsichtigkeit der Milch bedingt, sondern das gelöste Caseïn und Lactalbumin ebenfalls einen gewissen Antheil daran nehmen. Ferner werden zwei Milchsorten von gleichem Fettgehalt nur dann die gleiche Undurchsichtigkeit zeigen, wenn sie in dem gegebenen Raum auch die gleiche Anzahl von Fettkügelchen der verschiedenen Grössen enthalten, eine Bedingung, die bei dem wechselnden Mengenverhältniss zwischen kleinen und grossen Fettkügelchen wohl nur selten erfüllt sein dürfte. Schliesslich bedarf die Benutzung der optischen Milchprüfungsapparate auch ein geübtes Auge, da häufig je nach der Haltung des Apparates und der Natur des Lichtes die Undurchsichtigkeit modificirt wird. Zu diesen Apparaten zählen die Lactoskope von Vogel, Donné, Seidlitz, Reischauer, Feser, Heusner, Mittelstrass u. A.

Genauer als mittelst der optischen Milchprüfungsinstrumente lässt sich der Fettgehalt der Milch durch das Marchand'sche, bezw. Longi'sche Lactobutyrometer ermitteln. Letzteres beruht auf der Thatsache, dass das Fett der Milch durch Alkohol enthaltenden Aether vollständig entzogen und aus dieser Lösung durch weiteren Alkoholzusatz bis auf einen Bruch-

theil wieder abgeschieden wird. Die Menge des abgeschiedenen, noch etwas ätherhaltigen Fettes ist natürlich um so grösser, je fettreicher die angewendete Milch war. Das Lactobutyrometer von Marchand besteht aus einer 37 cm langen und 11 mm gleichmässig weiten, an dem einen Ende geschlossenen Glasröhre (Fig. 113 a. S. 1848). Von dem geschlossenen Ende ab ist das Rohr durch drei rundum laufende, 10 — M, 20 — Ae und 30 — S bezeichnete Theilstriche in drei gleiche, je 10 ccm fassende Theile getheilt, deren oberste Abtheilung noch eine Theilung in Zehntel-Cubikcentimeter trägt. Zur Untersuchung füllt man das trockene oder mit der zu prüfenden Milch ausgespülte Rohr genau bis zur Marke [10 — M] mit der zu analysirenden zuvor tüchtig durchgeschüttelten Milch, fügt dann genau bis zur Marke [20 — Ae] Aether vom specif. Gew. 0,725 zu, verschliesst das Rohr mit einem gut schliessenden Kork und schüttelt die Mischung tüchtig durch, so dass das Ganze eine gleichmässige Masse bildet. Hierauf fügt man der Mischung Alkohol genau von 92 Vol.-Proc. genau bis zur Marke [30 — S] zu, schüttelt die Flüssigkeit abermals kräftig durch und stellt dann das gut verschlossene Rohr in Wasser von 40° C. Nach einer bis zwei Minuten schüttelt man dasselbe von Neuem (in verticaler Stellung) tüchtig durch, lässt es dann noch zehn Minuten eingesenkt in Wasser von 40° C. stehen, senkt es hierauf in Wasser von 20° C. ein und wartet mit dem Ablesen, bis das bei der Abkühlung sich noch ausscheidende Fett vollständig aufgestiegen ist und sich mit der bereits vorhandenen Fettschicht vereinigt hat. Aus der Länge der Fettschicht, die man in Zehntel-Cubikcentimeter an der Theilung des Butyrometers direct abliest, ergiebt sich nach vorstehender, von F. Schmidt und B. Tollens bearbeiteten Tabelle III (s. S. 1846) unmittelbar in Grammen die in 100 ccm der untersuchten Milch enthaltene Fettmenge. Beim Ablesen der Fettschicht ist von dem oberen und unteren Niveau derselben je der untere Meniscus ins Auge zu fassen.

Fig. 114.

Bei Anwendung des Longi'schen Lactobutyrometers (Fig. 114), welches ein besseres Mischen und ein genaueres Ablesen der Fettschicht an der Scala B ermöglicht, bringt man 10 ccm der gut durchgeschüttelten Milch mittelst Pipette in den Theil *A* desselben, fügt dann 20 ccm einer Mischung aus 500 ccm Alkohol von 90 Proc., 500 ccm Aether und 2 ccm Ammoniakflüssigkeit von 0,920 specif. Gewicht zu, verschliesst das Lactobutyrometer und schüttelt den Inhalt, indem man ihn in *C* hineinfliessen lässt, kräftig durch. Im Uebrigen verfährt man, wie oben für das Marchand'sche Lactobutyrometer angegeben ist; zur Berechnung des Fettgehaltes dient ebenfalls die Tabelle III (s. S. 1846).

Die mit dem Marchand'schen, bezw. Longi'schen Lactobutyrometer nach obigen Angaben erzielten Resultate stimmen bei sorgfältiger Arbeit genügend mit den auf gewichtsanalytischem Wege gefundenen überein, wenn es sich für praktische Zwecke um die Untersuchung von ganzer Milch oder von normaler Marktmilch handelt; für abgerahmte Milch ist das Verfahren nicht brauchbar, da die erzielten Resultate nur sehr annähernd dem wirklichen Fettgehalt entsprechen. In sehr fettarmer Milch, sowie in zweifelhaften Fällen ist daher der Fettgehalt der Milch nach den auf S. 1838 u. f. angegeben Methoden zu ermitteln. Behufs Umrechnung von Cubikcentimetern Milch in Gramme sind 100 ccm = 103 g zu setzen.

Normale ganze Milch, d. h. Milch, wie sie von der Kuh producirt wird, enthalte im Minimum 3 Proc. Fett; normale Marktmilch, gewöhn-

lich durch Mischen von ganzer Morgenmilch mit theilweise abgerahmter Abendmilch dargestellt, enthalte im Minimum 2,5 Proc., abgerahmte oder blaue Milch im Minimum 0,5 Proc. Fett.

4. Trockensubstanz. Da in der Milch der Trockensubstanzgehalt, das specifische Gewicht und der Fettgehalt in einem ziemlich constanten Verhältnisse zu einander stehen, so lässt sich der Trockensubstanzgehalt (T), falls letztere beiden Factoren bekannt sind, mit annähernder, jedoch für die Praxis meist genügender Genauigkeit nach der Formel $T = 1{,}2 \times f + \left[2{,}665 \times \frac{100 \times S - 100}{S}\right]$, in welcher f = Proc. Fett und S = specifisches Gewicht bedeutet, berechnen. Die vorstehende, von Fleischmann und Morgen aufgestellte Tabelle IV ergiebt unmittelbar den Gehalt an Trockensubstanz für die verschiedenen, specifischen Gewichte bei 15° C. und die verschiedenen Fettgehalte der Milch. Die zwischen den in der Tabelle angegebenen Zahlen liegenden Werthe, z. B. Fettgehalt von 3,1 Proc. oder specifisches Gewicht von 1,0315, lassen sich leicht berechnen. Für die Umrechnung der Cubikcentimeter Milch der Tabelle in Gramme Milch sind ebenfalls 100 ccm = 103 g zu setzen. Der Trockensubstanzgehalt der ganzen Milch betrage im Minimum 11,5 Proc., der der Marktmilch im Minimum 11 Proc. und der der blauen oder abgerahmten Milch im Minimum 9 Proc.

Das specifische Gewicht der Milchtrockensubstanz (M) wird nach der Formel: $M = \frac{T \times S}{T \times S - [100 \times S + 100]}$, worin T = Trockensubstanzgehalt, S = specifisches Gewicht der Milch bedeutet, berechnet. Der Gehalt an fettfreier Trockensubstanz ergiebt sich durch Subtraction des Fettgehaltes (F) vom Trockensubstanzgehalte (T), mithin als $T - F$. Der procentische Fettgehalt der Trockensubstanz ergiebt sich als $\frac{F \times 100}{T}$.

Zur Unterscheidung von gekochter und ungekochter Milch kann nach M. Rubner der Umstand dienen, dass beim Aufkochen das in der Milch enthaltene Lactalbumin coagulirt wird, somit durch die üblichen Methoden in der gekochten Milch nicht mehr nachweisbar ist. Zur Ausführung dieser Prüfung versetzt man 10 bis 20 ccm Milch unter Umschütteln mit so viel Kochsalz, dass eine reichliche Menge davon ungelöst bleibt, erwärmt hierauf die Mischung auf 30 bis 40° C. und filtrirt. Tritt beim Aufkochen des klaren Filtrates noch eine Ausscheidung von coagulirtem Eiweiss ein, so lag ungekochte Milch oder ein Gemisch von ungekochter und gekochter Milch vor, tritt dagegen beim Aufkochen keine Ausscheidung von coagulirtem Eiweiss ein, so war die fragliche Milch bereits gekocht.

Versetzt man ferner 10 ccm Milch mit einem Tropfen Wasserstoffsuperoxydlösung von 0,2 Proc. und zwei Tropfen wässeriger Paraphenylendiaminlösung von 2 Proc., so tritt bei starkem Schütteln bei ungekochter Milch sofort eine Blaufärbung ein (Storch).

Kranke Milch. Gewisse Krankheiten der Kühe übertragen sich auch auf die Milch derselben. Derartige Milch giebt sich meist durch anormale äussere Eigenschaften: Geruch, Geschmack, Farbe und mikroskopische Beschaffenheit, sowie auch durch abnorme chemische Zusammensetzung (sehr grossen Gehalt an Albuminaten) derselben zu erkennen. Auch die Colostrum-Milch, d. h. die Milch, welche von der Kuh gleich nach dem Kalben producirt wird, ist von wesentlich anderer Zusammensetzung als die normale Milch. Sie ist besonders reich an Albuminaten (5 bis 12 Proc.), ferner zeigen die Fettkügelchen zum Theil die zehnfache Grösse von derjenigen der nor-

malen. Die rothe Milch verdankt ihre Färbung einem geringen Blutgehalt, seltener der Entwickelung von *Bacillus prodigiosus*, *Sarcina rosea* etc., die blaue Milch einem vielleicht den Rosanilinfarbstoffen nahestehenden Pigment, welches sich anscheinend durch Zersetzung des Caseïns oder Lactalbumins unter Mitwirkung von *Bacillus cyanogenus*, bezw. *B. cyaneofluorescens* bildet. Die lange, schleimige oder fadenziehende Milch, deren Rahm sich in lange Fäden ziehen lässt, scheint diese Eigenschaft einer anormalen, durch *Bacillus lactis viscosus* und andere Bacterien bedingten Beschaffenheit der Eiweisskörper zu verdanken. Wässerige Milch, rasch sauer werdende oder sich leicht zersetzende Milch wird meist durch schlechte Fütterung der Kühe oder durch Unsauberkeit bei der Behandlung der Milch, bezw. die hierdurch geförderte Entwickelung von Bacterien und anderen Mikroorganismen, verursacht. Aehnliche Verhältnisse verursachen auch das Bitterwerden der Milch und andere anormale Erscheinungen.

Verfälschungen der Milch. Die Fälschung der Milch besteht fast ausschliesslich darin, dass man dieselbe einfach mit Wasser verdünnt, oder dass man sie durch Abrahmung theilweise entfettet und ihr selbst in diesem Zustande unter Umständen noch Wasser zusetzt. Ein Zusatz von Wasser ist unter allen Umständen als eine Fälschung zu betrachten, während eine theilweise Abrahmung nur dann als eine solche anzusehen ist, wenn derartige Milch als ganze Milch verkauft wird, oder wenn die Abrahmung so stark erfolgte, dass die abgerahmte Milch beim Verkauf als Marktmilch wesentlich unter 2,5 Proc. Fett enthält. Diese Fälschungen der Milch lassen sich durch Bestimmung des specifischen Gewichtes und des Fettgehaltes nach vorstehenden Angaben leicht constatiren. Da der Gehalt der normalen Milch an Sulfaten nur ein sehr geringer ist, so lässt sich häufig auch ein Zusatz von Wasser durch eine vergleichende qualitative Prüfung auf Schwefelsäure erkennen. Die mit der zehnfachen Menge destillirten Wassers verdünnte Milch ist zu diesem Zweck mit Salzsäure anzusäuern, aufzukochen, das klare Filtrat mit Chlorbaryumlösung zu versetzen und die Mischung einige Zeit stehen zu lassen.

Da die normale Milch frei ist von Nitraten, so giebt der Nachweis von Salpetersäure mittelst Diphenylamin einen werthvollen Anhaltspunkt zur Beurtheilung, ob eine Fälschung der Milch durch Zusatz von Wasser stattgefunden hat. Der Beweis für eine solche Fälschung kann jedoch nicht ausschliesslich auf den Nachweis der Salpetersäure basirt werden, vielmehr müssen noch andere Beweisgründe (Aeusseres, specifisches Gewicht, Fettgehalt etc.) vorliegen, um einen Zusatz von Wasser mit Sicherheit behaupten zu können.

Zum Nachweis der Salpetersäure kocht man 100 ccm Milch mit 1,5 ccm Chlorcalciumlösung von 20 Proc. auf und filtrirt. 20 mg Diphenylamin werden in 20 ccm verdünnter reiner Schwefelsäure (1 Vol. H^2SO^4, 3 Vol. H^2O) gelöst und diese Lösung mit reiner concentrirter Schwefelsäure zu 100 ccm verdünnt. 2 ccm dieser Diphenylaminlösung werden in ein kleines, weisses Porcellanschälchen gebracht, alsdann lässt man von obigem Milchfiltrat 0,5 ccm tropfenweise in die Mitte der Lösung fallen und das Ganze ohne zu mischen zwei bis drei Minuten ruhig stehen. Erst dann schwenke man das Schälchen gelinde um, überlasse den Inhalt wieder einige Zeit sich selbst und setze diese Operationen fort, bis die bei Gegenwart von Salpetersäure auftretenden intensiv blauen Zonen sich verbreitert haben und schliesslich die ganze Flüssigkeit gleichmässig mehr oder minder intensiv blau erscheinen lassen.

Um sich jedoch von der vollständigen Abwesenheit der Salpeter-

säure in den angewandten Reagentien, Gefässen etc. zu überzeugen, führe man zuvor unter den gleichen Bedingungen und unter Benutzung desselben Filtrirpapiers einen blinden Versuch (ohne Milch) aus.

Verfälschungen der Milch durch Zusatz von Stärkekleister, Mehl, Eiweiss, Zucker, Kalbsgehirn, Kreide, Gyps, Gummi, Dextrin, Traganth kommen jedenfalls, wenn sie überhaupt vorkommen, nur ganz vereinzelt vor, da einigermaassen beträchtliche Zusätze dieser Stoffe schon die äussere Beschaffenheit der Milch verändern. Conservirende Zusätze, wie Kalium- oder Natriumbicarbonat, Borax, Borsäure, Conservesalz (die eingedampfte Lösung von 5 Thln. Chlornatrium, 3 Thln. Kaliumnitrat und 2 Thln. Borsäure), Chlornatrium etc. lassen sich theils durch die Veränderung der Reaction, theils durch die Vermehrung des Aschengehaltes der Milch, bezüglich eine qualitative Prüfung der Asche selbst erkennen. Ein Zusatz von Stärkekleister oder von Mehl lässt sich sowohl durch eine mikroskopische Prüfung, als auch durch verdünnte Jodlösung: Blaufärbung —, nachweisen. Letztere Prüfung kann direct mit der 1 : 20 verdünnten Milch, besser jedoch in dem Filtrat, welches nach dem Ansäuern mit Essigsäure, Aufkochen und Filtriren resultirt, ausgeführt werden. Die Jodlösung ist in solcher Menge zuzusetzen, dass die anfänglich wieder verschwindende gelbliche Färbung constant bleibt. Ueber den Nachweis von Salicylsäure in der Milch siehe S. 1068, über den Nachweis des Formaldehyds S. 311, über den der Borsäure I. anorg. Thl., S. 440.

Ein Zusatz von Natriumcarbonat und auch von Natriumbicarbonat kann häufig dadurch erkannt werden, dass man 10 ccm der aufgekochten Milch mit 10 ccm Alkohol und einigen Tropfen Rosolsäurelösung (1 : 100) mischt. Bei Gegenwart dieser Salze tritt eine Rosafärbung der Mischung ein. Zum Vergleich führe man die gleiche Reaction mit normaler Milch aus.

Anhaltspunkte für die Beurtheilung der Milch. Obschon bestimmte Grenzwerthe für die Beschaffenheit der Milch sich für die verschiedenen Gegenden und Jahreszeiten nicht mit Sicherheit aufstellen lassen, so dürften doch die im Vorstehenden gemachten Angaben in weitaus der Mehrzahl der Fälle sichere Anhaltspunkte liefern, namentlich wenn es sich um Tagesmilch, d. h. um ein Gemisch der zu den verschiedenen Tageszeiten gemolkenen Milch mehrerer Kühe handelt. Bei dreimaligem Melken enthält gewöhnlich die Morgenmilch am wenigsten, die Abendmilch am meisten Fett.

Durch Wasserzusatz wird das specifische Gewicht der Milch und des Serums erniedrigt, sowie der Gehalt an sämmtlichen Bestandtheilen herabgedrückt. Dagegen bleibt der procentische Fettgehalt der Trockensubstanz (im Minimum 20 Proc.), sowie das specifische Gewicht der Trockensubstanz (im Maximum 1,4 Proc.) normal (vergl. S. 1850).

Durch Entrahmung der Milch wird das specifische Gewicht derselben erhöht, während das des Serums nicht verändert wird. Der Fettgehalt der Trockensubstanz wird durch Entrahmung der Milch erniedrigt, das specifische Gewicht derselben erhöht. Bei gleichzeitigem Wasserzusatz und Entrahmung kann das specifische Gewicht der Milch normal sein, dagegen wird das der Molken erniedrigt. Erhitzt man 150 ccm Milch auf etwa 50° C., fügt 2 ccm Weinsäurelösung vom specif. Gewicht 1,03 (von etwa 7 Proc.) zu, rührt mit einem kleinen Ruthenbesen kräftig um und colirt dann die Molken durch feine Leinwand, so beträgt das specifische Gewicht derselben bei 15° C. 1,027 bis 1,029, jedenfalls bei ungewässerter Milch nicht unter 1,027.

Durch vorstehende Merkmale können jedoch nur verhältnissmässig grobe

Verfälschungen der Milch erkannt werden. Am sichersten lässt sich der Werth der Milch nach dem Fettgehalt derselben bemessen. Bei obwaltenden Zweifeln ist auf die „Stallprobe“ zurückzugreifen, d. h., dass man zu derselben Zeit, zu welcher die verdächtige Milch gemolken sein soll, das Melken besorgen lässt, dann eine Durchschnittsprobe von der ganzen ermolkenen Milch nimmt und diese zum Vergleich einer Untersuchung unterwirft.

Condensirte Milch. Um der Milch eine grössere Haltbarkeit zu verleihen und sie hierdurch transportfähiger zu machen, wird dieselbe mit oder ohne Zusatz von Rohrzucker im Vacuum bis zur Honigconsistenz (auf ein Drittel bis ein Fünftel des ursprünglichen Volums) eingedampft. Die eingedickte Milch wird alsdann in Blechbüchsen gefüllt, welche im Wasserbade auf 100° C. erwärmt und dann luftdicht zugelöthet werden. Die mittlere Zusammensetzung guter condensirter Milch ist:

	ohne Rohrzucker		mit Rohrzucker
	Amerika	Deutschland	
Wasser	48,6	63,8	25,7
Caseïn und Albumin	17,8	10,4	12,3
Fett	15,7	9,8	11,0
Milchzucker	15,4	13,7	16,3
Asche	2,5	2,3	2,3
Rohrzucker	—	—	32,4
Specif. Gew. bei 15° C.	1,136	1,10	1,282

Zur Untersuchung der condensirten Milch löst man 20 bis 25 g einer Durchschnittsprobe zu 100 ccm in Wasser auf und untersucht diese Lösung nach jedesmaligem, tüchtigem Durchschütteln wie gewöhnliche Milch. Für condensirte Milch, die aus ganzer Milch bereitet ist, ist es charakteristisch, dass der Gehalt an Caseïn annähernd gleich dem an Fett ist, oder der Gehalt an Caseïn + Albumin zu dem an Fett annähernd im Verhältniss von 11 : 10 steht; wird dagegen zur Herstellung condensirter Milch mehr oder minder abgerahmte Milch verwendet, so ist naturgemäss jenes Verhältniss ein wesentlich anderes.

Die Bestimmung von Milch- und Rohrzucker in der mit Rohrzucker eingedampften Milch ist nur mit annähernder Genauigkeit ausführbar. Ist nur Milchzucker vorhanden, so dient zur Bestimmung desselben eine Lösung von 10 g condensirter Milch zu 250 ccm, welche, wie S. 923 erörtert ist, von Eiweisskörpern zuvor befreit wird. Der Milchzuckergehalt dieser Lösung, von der 5 ccm = 0,2 g condensirter Milch sind, kann alsdann gewichts- oder maassanalytisch, wie S. 923 und 924 angegeben ist, ermittelt werden. Ist dagegen Milch und Rohrzucker in der condensirten Milch enthalten, so berechnet man die Menge des Milchzuckers, indem man annimmt, dass derselbe 60 Proc. des gefundenen Gehaltes an (Fett + Caseïn + Albumin + Asche) beträgt, und ermittelt dann die Menge des Rohrzuckers aus der Differenz von 100 und der Summe der übrigen Bestandtheile, in Procenten ausgedrückt.

Sterilisirte Milch. Um die Milch keimfrei und hierdurch für längere Zeit haltbar zu machen, lässt man dieselbe, zur Beseitigung von Schmutztheilen, Centrifugalmaschinen passiren, erhitzt sie dann im strömenden Wasserdampf, unter fortwährendem Umrühren, auf 102 bis 103° C., füllt sie hierauf in sterilisirte Flaschen, erhitzt darin die Milch zunächst auf 100° C. und nach dem Schliessen der Flaschen noch zwei Stunden lang auf 102 bis 103° C. In der auf diese Weise sterilisirten Milch ist kein Lactalbumin mehr in Lösung (vergl. gekochte Milch, S. 1850).

S. Leimgebende Gewebe und Leimarten. (Albuminoide.)

In dem Organismus aller, besonders der höheren Thiere, finden sich gewisse organisirte, an sich in kaltem und heissem Wasser unlösliche Gebilde, welche die Eigenschaft besitzen, durch anhaltendes Kochen mit Wasser ihre organisirte Structur zu verlieren und in Leimsubstanzen überzugehen, d. h. sich in Körper zu verwandeln, die in ihrer Zusammensetzung und in ihrem Verhalten eine gewisse Aehnlichkeit mit den Eiweissstoffen zeigen, sich jedoch in heissem Wasser lösen und beim Erkalten dieser Lösung eine homogene, klebrige, elastische Gallerte liefern. Die Ursache und die näheren Bedingungen, unter denen jene organisirten Gebilde, die sogenannten leimgebenden Gewebe, in Leimsubstanz verwandelt werden, sind nicht sicher bekannt; nach Hofmeister handelt es sich hierbei um eine hydrolytische Spaltung. Je nach der Art der Materialien, welche zur Darstellung des Leimes dienen, unterschied man früher zwei in ihren Eigenschaften von einander abweichende Leimarten, nämlich den Knochen- oder Hautleim oder das Glutin, und den Knorpelleim oder das Chondrin. Die glutinliefernden Gewebe wurden als Collagene, die chondrinliefernden (nach der früheren Anschauung) als Chondrogene oder Chondrigene bezeichnet. Zu den Collagenen zählten die knorpelige Grundlage der Knochen (Osseïn), des Hirschhorns und des Fischbeins, die Hausenblase, die Fischschuppen, die Haut, die Sehnen, die serösen Häute etc., zu den Chondrogenen dagegen die permanenten, nicht verknöchernden Knorpel, wie die Rippenknorpel, die Knorpel des Kehlkopfes, der Luftröhre, der Bronchien, der Nase, der Ohren, die Cornea des Auges etc. Nach den Untersuchungen von Schmiedeberg besteht die eigentliche Knorpelsubstanz aus einem Gemisch leicht spaltbarer Verbindungen von mucoidartigen Eiweisskörpern und von leimgebendem Gewebe mit Chondroitinschwefelsäure. Die hieraus dargestellte, mit dem Namen Chondrin bezeichnete Leimart ist somit ein Gemisch aus verschiedenen Substanzen (siehe unten).

Die Temperatur und die Zeit des Kochens mit Wasser, welche zur Ueberführung von leimgebendem Gewebe in Leim erforderlich ist, ist für die verschiedenen Gewebe, ja sogar für ein und dasselbe, je nach dem Alter, eine verschiedene. So ist z. B. die Umwandlung von Haut in Leim eine wesentlich schwierigere, als die von Knochensubstanz oder gar von Hausenblase. Auch in der Qualität, besonders in der Klebkraft des aus verschiedenen Materialien gewonnenen Leimes treten bemerkenswerthe Unterschiede auf.

a) **Glutin.** Das Glutin wird erhalten, wenn man geraspeltes Hirschhorn, Hausenblase oder Knochen, die durch Extrahiren mit Salzsäure von organischen Substanzen befreit sind, mit Aether zunächst sorgfältig entfettet, das restirende Collagen dann so lange mit Wasser kocht, bis sich nichts

mehr davon löst, die erzielte Lösung bei etwa 50° C. filtrirt und noch warm mit dem gleichen Volum Alkohol versetzt. Reiner wird das Glutin gewonnen, wenn man Gelatine wiederholt je 24 Stunden mit sehr verdünnter Kalilauge (0,1 Proc.) bei gewöhnlicher Temperatur extrahirt und die gequollene Masse dann nach einander mit verdünnter Essigsäure, Wasser und Alkohol auswäscht. Das so gereinigte Glutin ist dann in warmem Wasser zu lösen und die filtrirte Lösung mit Alkohol zu fällen (Moerner). Das Glutin ist eine farblose, durchsichtige, harte, schwer zerreibliche, geruch- und geschmacklose, neutral reagirende, amorphe Masse. In kaltem Wasser quillt es auf, ohne sich zu lösen, in heissem Wasser ist es leicht löslich zu einer klebrigen, schwach opalisirenden Flüssigkeit, die beim Erkalten, noch bei einem Gehalt von 1 Proc. Glutin, zu einer Gallerte erstarrt. Durch manche Salze, wie durch Kochsalz, Salpeter, Salmiak, Chlorzink, sowie durch verdünnte Säuren wird das Gelatiniren der Glutinlösung verhindert. Auch durch langes Kochen, besonders bei Temperaturen über 100° C., verliert die Glutinlösung die Fähigkeit, beim Erkalten zu gelatiniren; beim Verdunsten liefert sie dann eine gelbliche, gummiartige Masse, die in Wasser leicht löslich ist. Von Alkohol und von Aether wird das Glutin nicht gelöst. Die wässerige Lösung des Glutins wird durch Essigsäure und überschüssiges Ferrocyankalium, neutrales und basisches Bleiacetat, Ferrisulfat, Alaun, Kupfersulfat, Silbernitrat, sowie durch verdünnte Mineralsäuren nicht gefällt: Unterschiede von den Eiweisskörpern —. In stark verdünnter, mit Essigsäure angesäuerter Glutinlösung ruft wenig Ferrocyankalium eine Ausscheidung hervor, die sich jedoch sowohl in einem Ueberschuss von Glutin-, als auch von Ferrocyankaliumlösung wieder auflöst (Moerner). Durch Quecksilberchlorid und Platinchlorid, bei Gegenwart von Salzsäure, sowie vor Allem durch Gerbsäure wird Glutinlösung gefällt. Durch Gerbsäure wird das Glutin, selbst aus seinen verdünntesten Lösungen, vollständig abgeschieden. Auch Metaphosphorsäure, Pikrinsäure, Phosphowolframsäure, Phosphomolybdänsäure, Quecksilberjodid-Jodkalium bewirken, namentlich bei Gegenwart von Salzsäure, eine Fällung. Auch die leimgebenden Gewebe besitzen die Fähigkeit, Gerbsäure aufzunehmen und sich hierdurch in Leder zu verwandeln (vergl. S. 1307 u. f.). Die wässerige Glutinlösung ist linksdrehend. Beim Erhitzen schmilzt das Glutin, bläht sich auf und liefert dann bei der trockenen Destillation eine sehr grosse Anzahl, zum Theil sehr unangenehm riechender Verbindungen (siehe Thieröl S. 1334). Pyridinbasen werden jedoch dabei nicht gebildet; letztere entstehen nur bei der trockenen Destillation von fetthaltigem Leim. Unter diesen Zersetzungsproducten des Glutins findet sich auch eine krystallisirbare, als Pyrocoll: $C^{10}H^6N^2O^2$, bezeichnete Substanz (s. S. 1337), die durch Kochen mit Kalilauge in die einbasische α-Carbopyrrolsäure: $C^4H^3(NH).CO.OH$, übergeht. Bei der Oxydation mit Braunstein oder mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure liefert das Glutin im Wesentlichen dieselben Zersetzungsproducte wie die Eiweissstoffe (s. S. 1776). Wird Glutin- oder Leimlösung mit verdünnter Schwefelsäure oder Barytwasser oder Kalilauge anhaltend gekocht, so wird neben Ammoniak Glycocoll (Leimzucker) in reichlicher Menge, sowie Leucin, Lysin, Arginin, Asparaginsäure und Glutaminsäure, jedoch kein Tyrosin, gebildet. Auch bei der Fäulniss liefert der Leim kein Tyrosin, ebenso wenig Indol und Skatol.

Ob die Glutine verschiedenen Ursprungs identisch sind, ist zweifelhaft. Der Kohlenstoff- und Schwefelgehalt (0,2 bis 0,25 Proc.) ist niedriger, der Sauerstoff- und Stickstoffgehalt (18 Proc.) höher als der der Eiweissstoffe.

Bei lang anhaltendem Kochen mit viel Wasser geht das Glutin zunächst in eine nicht gelatinirende Modification, das β-Glutin, und bei weiterem

Kochen in Leimalbumosen und Leimpeptone: Semiglutin und Hemicollin, über. Letztere Verbindungen, die mehr oder minder leicht diffundirbar sind, entstehen auch bei der Pepsin- und Pankreatinverdauung des Leimes. Bei 130° C. geht das Glutin in einen, dem Collagen ähnlichen Körper über, der durch Erhitzen mit Wasser wieder in gelatinirenden Leim verwandelt wird. Das Glutin liefert die Biuretreaction (s. S. 1777), dagegen tritt die Millon'sche Reaction (s. S. 1776) nur schwach auf.

Wird mit wenig Wasser gequollene Gelatine mit absolutem Alkohol versetzt und in die auf dem Wasserbade erwärmte Mischung 20 Stunden lang Chlorwasserstoff eingeleitet, so resultirt nach dem Eindampfen und Trocknen über Aetzkalk ein dicker, brauner Syrup. Wird letzterer in concentrirter wässeriger Lösung in kleinen Portionen mit Natriumnitrit behandelt und das Reactionsproduct mit Aether ausgeschüttelt, so resultirt Diazooxyacrylsäureäther: $CN^2{=}C(OH){-}CO\,.\,OC^2H^5$, als citronengelbes, eigenthümlich riechendes, bei 141 bis 142° C. siedendes Oel. Wird letztere Verbindung in ätherischer Lösung mit Jod behandelt, so entsteht nach dem Verdunsten des Aethers und Ueberschichten des Rückstandes mit wässerigem Ammoniak bei niedriger Temperatur Dijodvinylamin: $CJ^2{=}CH\,.\,NH^2$. Letzteres bildet, aus Wasser umkrystallisirt, gelbe, kleine, bei 192° C. unter völliger Zersetzung schmelzende Prismen, die schwer löslich in kaltem Wasser und in Aether, leichter löslich in heissem Wasser und in heissem Alkohol sind (Curtius, Buchner).

Werden 100 Thle. Glutin oder Gelatine mit 160 Thln. Wasser und 40 Thln. concentrirter Salzsäure im Wasserbade erwärmt, so tritt rasch Lösung ein. Dampft man diese Lösung ein, bis sich eine Probe davon in viel absolutem Alkohol löst, verdünnt dann mit Alkohol und fällt die filtrirte Lösung mit Aether, so scheidet sich salzsaures Glutinpepton mit einem Gehalt von 10,5 bis 12,5 Proc. HCl ab. Durch wiederholtes Lösen in Alkohol und Fällen der Lösung mit Aether resultirt letztere Verbindung als eine weisse, amorphe, sehr hygroskopische Masse, die sich leicht in Wasser, Methylalkohol und Aethylalkohol löst (Paal).

Eine mit Kaliumdichromat versetzte Leimlösung (Glutinlösung) wird am Licht unlöslich, indem eine Verbindung von Chromoxyd mit verändertem Leim entsteht. Wird eine mit Kaliumdichromat behandelte Gelatineschicht dem Licht ausgesetzt, so verliert dieselbe an den vom Licht getroffenen Stellen die Löslichkeit. Beim darauf folgenden Waschen mit Wasser lassen sich daher die nicht belichteten Theile der Gelatineschicht entfernen. Die belichteten Stellen haben ferner die Fähigkeit, Farbstoffe, z. B. Kohle und Schmelzfarben, beim Bestreuen damit aufzunehmen. Es können daher auf diese Weise Kohlebilder erhalten und die erzielten Schmelzfarbenbilder auf Glas eingebrannt werden.

Wird Glutin- oder Gelatinelösung mit Formaldehydlösung (auf 0,1 g Gelatine zwei bis drei Tropfen einer 40procentigen Formaldehydlösung) versetzt, die Flüssigkeit zur Trockne eingedampft und der Rückstand mit kochendem Wasser behandelt, so scheidet sich unlösliches Formaldehydglutin aus. Eier- und Serumalbumin verhalten sich ebenso. Dieses Verhalten der Gelatine ist von E. Beckmann zum Nachweis und zur Bestimmung des Leimes in den Handelspeptonen und im Fleischextracte empfohlen. Ueber die Menge des neben Leim vorhandenen Albumins gewinnt man einen Anhalt durch Abscheidung desselben aus einer besonderen Probe mit wenig Essigsäure (vergl. S. 1786). Die durch Formaldehyd ausgeschiedenen, auf einem gewogenen Filter zu sammelnden Massen sind direct als Leim, bezüglich als Leim + Eiweiss zu berechnen. Bei diesen Bestimmungen ist es erforder-

lich, dass die betreffenden Lösungen neutral reagiren und das Verdampfen derselben mit Formaldehyd möglichst zur Trockne erfolgt.

In Fruchtgelees kann der Nachweis von Gelatine auch in der Weise geschehen, dass man die concentrirte Lösung derselben mit dem zehnfachen Volum absoluten Alkohols fällt, die Ausscheidung sammelt, mit Alkohol auswäscht und in derselben, unter Benutzung eines Vergleichsobjectes, nach Kjeldahl (s. S. 13) den Gehalt an Stickstoff ermittelt. Auch für Milch und andere Materialien lässt sich nach geeigneter Entfernung von Fett und Eiweissstoffen der Nachweis von Gelatine in obiger Weise führen.

Das Formaldehydglutin wird nach Schleich als „Glutol" zur antiseptischen Wundbehandlung empfohlen. Dasselbe soll durch Zusatz von 50 Tropfen officineller Formaldehydlösung zu 500 g gelöster Gelatine und darauf folgendes Trocknen der hierbei resultirenden Masse in einer Atmosphäre, die Formaldehyddampf enthält, dargestellt werden, das Glutol bildet eine harte, durchscheinende, geruchlose Masse, die sich zu feinem Pulver zerstossen lässt. Nach Vulpius lässt sich das Formaldehydglutin auch darstellen, wenn man zu der in einer Porcellanschale heiss bereiteten Lösung von 5 g Gelatine in 20 g Wasser vor dem eigentlichen Erstarren 2,5 g officineller Formaldehydlösung setzt, die Mischung bedeckt etwa sechs Stunden sich selbst überlässt und sie dann in einer Reibschale zu einem groben Pulver zerreibt, welches dann bei mässiger Wärme getrocknet und weiter zerrieben wird. Das Formaldehydglutin scheint keine chemische Verbindung, sondern nur in seinen Löslichkeitsverhältnissen verändertes Glutin zu sein, dem wechselnde Mengen von polymerisirtem Formaldehyd beigemengt sind.

Tischlerleim, Gelatine. Die als Tischlerleim und Gelatine technisch im ausgedehnten Maasse verwendeten Leimsorten bestehen, abgesehen von geringen Beimengungen von peptonartigen Körpern, Farbstoffen und anorganischen Stoffen, nur aus Glutin. Das Verhalten derselben gegen Agentien ist daher im Wesentlichen das gleiche, wie es im Vorstehenden für das reine Glutin erörtert ist. Nach dem verarbeiteten Rohmaterial unterscheidet man technisch zwischen Haut- oder Lederleim, Knochenleim und Fischleim. Von diesen drei Leimsorten besitzt der Hautleim die grösste Klebkraft, welche annähernd von dem Knochenleime erreicht wird, bei anderen Leimsorten, besonders dem Fischleim, jedoch wesentlich geringer ist.

Zur Fabrikation des Haut- oder Lederleims verwendet man unter dem Namen Leimgut oder Leimleder besonders die Abfälle der Gerbereien, wie die Häute der Ohren, Köpfe, Schwänze und Füsse, die Abschabsel der Häute, die Kaninchen- und Hasenfelle, welche von Hutmachern von den Haaren befreit sind, etc. In geringerem Maasse werden die Abfälle des lohgaren Leders zur Leimfabrikation benutzt. Zur Reinigung von anhängenden Fleisch- und Fetttheilen und zur Erzielung grösserer Haltbarkeit wird das Leimgut zunächst in Gruben, den sogenannten Kalkäschern, einen halben bis zwei Monate lang mit verdünnter Kalkmilch (in neuerer Zeit auch mit schwefliger Säure) behandelt, alsdann wird durch Waschen mit Wasser und durch Ausbreiten an der Luft der anhaftende Aetzkalk möglichst entfernt und endlich das derartig vorbereitete Material durch Kochen mit Wasser oder besser durch Einwirkung eines Dampfstromes, wobei jedoch ein zu langes Erhitzen und eine zu hohe Temperatur sorgfältig zu vermeiden sind, in eine concentrirte Lösung von Leim verwandelt. Nach der Klärung der erzielten Leimlösung in hölzernen Bottichen, den Leimkufen, lässt man dieselbe in Formen, den Leimtrögen, erkalten, zerschneidet hierauf die gebildete Gallerte mit Hülfe eines dünnen Drahtes in Blätter von der Dicke der Leimtafeln und trocknet letztere auf Netzen von Bindfaden oder Draht.

Zur Darstellung des Knochenleimes werden die Knochen zunächst durch Auskochen mit Wasser von Fett, alsdann durch Extrahiren mit Salzsäure von Calciumphosphat etc. befreit und schliesslich wird der zurückbleibende, etwa ein Drittel vom Knochengewichte ausmachende Knorpel, das Osseïn, nach dem Auswaschen mit Wasser, durch gespannten Wasserdampf in Leim verwandelt. Die auf diese Weise erzielte Leimlösung wird hierauf, wie oben erörtert ist, weiter verarbeitet. Aus der salzsauren, das Calciumphosphat enthaltenden Lösung wird durch Zusatz von Kalkmilch das Calciumphosphat wieder abgeschieden und als „präcipitirtes Calciumphosphat" für Düngezwecke verwendet.

Der Fischleim wird besonders in den Donaufürstenthümern aus der Haut, den Blasen, Gedärmen etc. der Knorpelfische durch anhaltendes Kochen mit Wasser bereitet. Die hierbei nach dem Erkalten erzielte Gallerte wird in dünne Blätter geschnitten, welche man trocknet und wie die Hausenblase zusammenrollt. Von dem Fischleim wesentlich verschieden ist das als Hausenblase im Handel befindliche leimgebende Gewebe der Schwimmblase des Hausens, *Acipenser Huso*, und anderer Arten der Gattung *Acipenser*. Zur Herstellung derselben werden die Schwimmblasen jener Fische der Länge nach aufgeschnitten, frisch einige Zeit in Wasser gelegt, dann von der äusseren Membran und von Blutgefässen befreit, die innere Haut in verschiedene Formen gebracht (Kranz-, Lyra- und Blätterform) und endlich an der Luft in der Sonne getrocknet.

Je nach der Art des angewendeten Leimgutes und der grösseren oder geringeren Sorgfalt, welche bei der Bereitung angewendet wurde, ist die Farbe, der Geruch und die Klebkraft des Leimes eine verschiedene. Die feinste Sorte des Leimes, die Gelatine, ist nahezu farblos, geruchlos und geschmacklos. Zu ihrer Darstellung dienen ausgesuchte, besonders sorgfältig gereinigte Kalbsknochen oder Kalbslederabfälle. Zuweilen wird auch gewöhnlicher Leim in Gelatine umgewandelt, indem man denselben zwei Tage lang in dreifacher Menge starken Essigs in der Kälte quellen lässt, dann die krystallhelle Masse, nach Entfernung des Essigs, mit kaltem Wasser auslaugt, den entsäuerten Leim hierauf bei niederer Temperatur schmilzt und auf Glasplatten ausgiesst. Der gewöhnliche Tischlerleim hat meist eine gelbliche bis bernsteingelbe Farbe; die geringen Sorten sind braungelb bis schwarzbraun gefärbt. Der sogenannte Kölner Leim ist ein durch helle Farbe und grosse Klebkraft ausgezeichneter Lederleim. Der Knochenleim, welcher durch den Gehalt einer geringen Menge von Calciumphosphat ein milchiges Ansehen besitzt, welches häufig noch durch einen Zusatz von Baryumsulfat, Kreide, Bleiweiss etc. vermehrt wird, führt auch den Namen Patentleim. Der Knochenleim zeigt gewöhnlich einen glasartigen Glanz, wogegen der Lederleim mehr Seidenglanz und eine geringere Sprödigkeit besitzt.

Die Gelatine sei farblos oder nahezu ungefärbt; sie löse sich in heissem Wasser klar und mit neutraler Reaction auf. Der Aschengehalt übersteige 2 Proc. nicht.

Die bisher bekannten chemischen oder mechanischen Prüfungsmethoden des Leimes sind nur von sehr geringem Werth. Guter Leim kennzeichnet sich durch das Aeussere: die Farbe, den Geruch (sowohl der kalten Tafel, als auch der heissen Gallerte), den Bruch, die möglichst klare Löslichkeit in heissem Wasser und die Beständigkeit an der Luft. Geringe Leimsorten sind hygroskopischer Natur. Guter Leim quillt in Wasser auf, ohne dabei zu zerfliessen und ohne das Wasser zu färben; er schmilzt erst bei 50° C. Der Knochenleim ist um so besser, je mehr er Wasser beim Aufquellen aufnimmt und je consistenter die dabei entstehende Gallerte ist. Um

Leim auf diese Weise auf sein Quellungsvermögen zu prüfen, lässt man ein gewogenes Stück 24 Stunden lang in Wasser von 15° C. liegen, nimmt alsdann die Gallerte heraus, trocknet sie vorsichtig mit Fliesspapier ab und wägt sie. Die Gewichtszunahme beträgt gewöhnlich wenigstens das $1^1/_2$fache. Auch eine Bestimmung des Wassergehaltes (in 2 bis 3 g einer geraspelten Durchschnittsprobe durch allmähliches Trocknen bei 100 bis 115° C.: 13 bis 15 Proc.), des Aschengehaltes: 2 bis 2,5 Proc., und des Säuregehaltes ist häufig für die Werthschätzung des Leimes von Werth. Zur Bestimmung des Säuregehaltes werden 30 g Leim mit 80 g Wasser in einem Rundkolben übergossen, zum Aufquellen einige Stunden bei Seite gestellt und dann durch einen Dampfstrom 200 ccm abdestillirt. In dem Destillate, welches häufig beträchtliche Mengen von schwefliger Säure enthält, ist schliesslich der Säuregehalt durch $^1/_{10}$-Normal-Kalilauge zu ermitteln. Zur Ermittelung des Fettgehaltes (0,2 bis 0,5 Proc.) löst man 20 g Leim in 140 ccm Wasser und 10 ccm Salzsäure von 1,19 specif. Gewicht, erwärmt drei bis vier Stunden lang am Rückflusskühler im kochenden Wasserbade, lässt alsdann erkalten und schüttelt dann die Lösung mit 50 ccm Petroleumäther tüchtig durch. Von dem Petroleumäther misst man, nachdem er sich von der Leimlösung getrennt hat, hierauf einen möglichst grossen aliquoten Theil ab, destillirt das Lösungsmittel in einem dünnwandigen, gewogenen Kölbchen ab und wägt das verbleibende Fett, nach dem Trocknen, bei 100° C. (Kissling).

Um das Leimungsvermögen zu bestimmen, bereitet man sich wässerige Lösungen des zu prüfenden Leimes von bekanntem Gehalt (10 bis 20 Proc.), imprägnirt damit Streifen von ungeleimtem Papier, entfernt den Leimüberschuss durch Pressen der Streifen zwischen Fliesspapier und bestimmt nach dem Trocknen die Festigkeit in einer Papierprüfungsmaschine (Setterberg).

Die Asche des Haut- oder Lederleimes reagirt alkalisch und ist im Allgemeinen frei von Chlor und Phosphorsäure, wogegen der wässerige Auszug der Asche des Knochenleimes meist neutral reagirt und die salpetersaure Lösung der Asche Phosphorsäure und Chlor enthält.

Glycerinleim wird erhalten durch Lösen von 2 Thln. guten Tischlerleimes in einem Gemische von 1 Thl. Glycerin und 1 Thl. Wasser; Mundleim durch Auflösen von 2 Thln. Leim oder Gelatine und 1 Thl. Zuckerpulver in 3 Thln. Wasser und Eindampfen der Lösung auf 4 Thle.; gehärteter Leim durch Einlegen von Leimtafeln in eine Lösung von essigsaurer oder schwefelsaurer Thonerde; Chromleim durch Mischen einer concentrirten Lösung von 1 Thl. Kaliumdichromat mit der erwärmten Lösung von 5 Thln. Leim oder Gelatine in 45 Thln. Wasser. Die mit Chromleim gekitteten Gegenstände sind dem Sonnenlichte auszusetzen, wodurch eine unlösliche Verbindung von Chromoxyd und Leim gebildet wird. Da der Chromleim, wie bereits erwähnt, nur an den dem Licht ausgesetzten Stellen in Wasser unlöslich wird, dagegen an den nicht belichteten seine Löslichkeit in heissem Wasser bewahrt, so findet derselbe Anwendung bei dem Verfahren des Pigmentdrucks, des Lichtdrucks, der Photogalvanographie etc. (vergl. S. 1856).

Als Chromleim-Papier, Chromleim-Taffet, Cristia, Fibrine-Cristia bezeichnet man Manilahanfpapier oder Baumwollenmull, die mit Chromleim bestrichen und dann dem Licht ausgesetzt sind.

Hektographenmasse wird erhalten durch sechsstündiges Einquellen von 20 Thln. Kölner Leim in 40 Thln. Wasser, Zufügen von 70 Thln. Glycerin und Erhitzen im Dampfbade unter langsamem Rühren (zur Vermeidung

von Schaumbildung), bis das Gesammtgewicht 100 Thle. beträgt. Die hierzu erforderliche Hektographentinte wird hergestellt durch Lösen von 10 g Methylviolett 3 B unter Erwärmen in 10 g Weingeist und 90 g Wasser, oder durch Lösen von 10 g Anilinschwarz E in 100 g Wasser (E. Dieterich).

Flüssiger Leim wird durch Zusatz von Salpetersäure (100 Thle. Leim, 100 Thle. Wasser, 6 bis 12 Thle. roher Salpetersäure) oder durch Zusatz einer zur Flüssighaltung ausreichenden Menge von Essigsäure zu concentrirter Leimlösung bereitet. Auch durch Auflösen von Leim in einer gleichen Menge starken Essigs und Zusetzen von etwas Alkohol, sowie von einer sehr geringen Menge Alaun, oder durch 12stündiges Erwärmen im Wasserbade einer Lösung von 3 Thln. Leim in 8 Thln. Wasser mit $1^1/_2$ Thln. Salzsäure von 25 Proc. und $^3/_4$ Thln. Zinksulfat, kann flüssiger Leim gewonnen werden. Der als Dampfleim bezeichnete flüssige Leim ist in obiger Weise durch Salpetersäure verflüssigt.

b) **Chondrin.** Zur Darstellung des Chondrins, welche ähnlich wie die des Glutins zur Ausführung gelangt, benutzt man gewöhnlich die Rippenknorpel von Menschen oder Thieren. Dasselbe bildet eine gelbe bis bräunliche, spröde und dabei elastische Masse, welche in Alkohol und Aether unlöslich ist. In kaltem Wasser quillt es nur auf, in kochendem löst es sich zu einer klaren, beim Erkalten gelatinirenden Flüssigkeit. Die wässerige Lösung des Chondrins ist linksdrehend. Chondrinlösungen werden zum Unterschiede von Glutinlösungen durch Essigsäure, Alaun, Bleiacetat und andere Metallsalzlösungen gefällt; Quecksilberchlorid ruft dagegen nur eine Trübung und keine Fällung hervor. Salzsäure und verdünnte Schwefelsäure bewirken Fällungen, die sich jedoch in einem geringen Ueberschuss des Fällungsmittels wieder lösen. Ob diese Reactionen dem reinen Chondrin zukommen oder nur dem Gemisch von eigentlichem Chondrin mit den sonstigen Zersetzungsproducten des Knorpels, ist zweifelhaft. Durch Gerbsäure wird Chondrinlösung ebenso wie die des Glutins gefällt. Durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure oder verdünnten Aetzalkalien wird aus dem Chondrin nur Leucin und kein Glycocoll gebildet. In seiner Elementarzusammensetzung soll sich das Chondrin besonders im Stickstoff- (16 Proc.) und Sauerstoffgehalt vom Glutin unterscheiden.

Nach Schmiedeberg enthält die Knorpelsubstanz, wie schon erwähnt, leicht spaltbare Verbindungen von Eiweissstoffen mit Chondroïtinschwefelsäure (Chondromucoïd), sowie von leimgebender Substanz mit derselben Säure. Die Chondroïtinschwefelsäure: $C^{18}H^{27}NSO^{17}$, bildet ein weisses, amorphes, in Wasser leicht lösliches Pulver, dessen Lösung durch Gerbsäure nicht gefällt wird. Die Chondroïtinschwefelsäure zerfällt leicht in Schwefelsäure und Chondroïtin: $C^{18}H^{27}NO^{14}$, eine dem Gummi arabicum ähnliche Substanz, die den Charakter einer einbasischen Säure zeigt. Beim Kochen mit verdünnten Säuren wird das Chondroïtin in Essigsäure und Chondrosin: $C^{12}H^{21}NO^{11}$, gespalten, eine gummiähnliche, in Wasser lösliche, rechtsdrehende Substanz, welche reducirend auf Fehling'sche Kupferlösung einwirkt. Das Chondrosin scheint nach seinem Verhalten gegen Barythydrat die Atomgruppen der Glycuronsäure (siehe S. 563) und des Glycosamins (s. S. 886) zu enthalten.

Sericin (Seidenleim): $C^{15}H^{25}N^5O^8$ nach Cramer, ist ein dem Glutin in mancher Beziehung ähnlicher, leimartiger Stoff, welcher der Rohseide durch Auskochen mit Wasser entzogen wird. Es bildet ein farbloses, geruchloses Pulver, welches in kaltem Wasser nur aufquillt, in heissem Wasser sich aber leicht löst. Beim Erkalten gelatiniren die Sericinlösungen. Bei längerem

Kochen mit verdünnter Schwefelsäure liefert es Tyrosin, Serin (s. S. 416) und wenig Leucin.

Zu den leimgebenden Geweben und dem Fibroin (s. S. 1801) der Rohseide scheint auch das jodhaltige (1 bis 1,5 Proc. J) Spongin, die organische Grundlage des Badeschwammgewebes, in gewisser Beziehung zu stehen; dasselbe liefert beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure Glycocoll und Leucin, und, wie es scheint, auch Tyrosin. Aehnlich liegen die Verhältnisse bei dem Conchiolin, der organischen Grundsubstanz des Skeletts der Muscheln.

T. Galle und Gallenbestandtheile.

Als Galle bezeichnet man ein Gemisch von Secreten, die besonders von den Leberzellen, jedoch auch von den Schleimhäuten, welche die Lebergänge und die Gallenblase auskleiden, abgesondert werden. Sie bildet ein schleimiges, fadenziehendes, beim Schütteln schäumendes, eigenthümlich riechendes, intensiv bitter schmeckendes Liquidum von gelblichbrauner (bei den Fleischfressern) oder grünlicher (bei den Pflanzenfressern) Farbe. Die Reaction derselben ist im frischen Zustande eine neutrale oder schwach alkalische. Der Gehalt an festen, darin gelösten Bestandtheilen ist ein sehr schwankender; im Mittel beträgt er etwa 10 Proc. Als charakteristischen Hauptbestandtheil enthält die Galle der verschiedenen Thiere, neben eigenthümlichen, als Gallenpigmente bezeichneten Farbstoffen, die Natrium- und Kaliumsalze einiger Säuren, die unter dem Collectivnamen Gallensäuren zusammengefasst werden. Die am besten studirte Ochsengalle enthält die Natrium- und Kaliumsalze der Glycocholsäure und der Taurocholsäure in ziemlich gleicher Menge, wogegen in der menschlichen Galle das quantitative Verhältniss dieser beiden Säuren innerhalb sehr weiter Grenzen schwankt. Ausser diesen beiden Gallensäuren sind ferner in der menschlichen Galle noch die entsprechenden Glycocoll- und Taurinabkömmlinge der krystallinischen, bei 169° C. schmelzenden Fellinsäure: $C^{23}H^{38}O^4$, enthalten. In der Fischgalle, in der Hundegalle, sowie in der Galle vieler Fleischfresser findet sich nur Taurocholsäure. In der Galle des Schweines sind zwei eigenthümliche, der Glyco- und Taurocholsäure nahestehende Säuren enthalten, die Hyoglycocholsäure und Hyotaurocholsäure; ebenso ist die Gänsegalle durch das Vorkommen einer besonderen Gallensäure, der Chenotaurocholsäure, ausgezeichnet. Die verschiedenen Gallensäuren zeigen bezüglich ihres bitteren Geschmackes und ihres Verhaltens gegen Zucker und Schwefelsäure (siehe unten Gallensäurereaction) eine grosse Uebereinstimmung. Gemeinsam ist ihnen ferner, dass sie durch Kochen mit Barytwasser in stickstoff- und schwefelfreie Säuren und in Amidosäuren gespalten werden.

Ausser den Gallenpigmenten und den Salzen der Gallensäuren enthält die Galle noch Cholesterin (s. S. 683), Cholin (s. S. 710), Lecithin und seine Zersetzungsproducte (s. S. 654), Schleim, Fette,

Salze der Stearinsäure, Palmitinsäure, Oelsäure und Myristicinsäure, Spuren von Harnstoff, sowie von anorganischen Salzen: Chlornatrium, Chlorkalium, Kalium-, Natrium-, Calcium- und Magnesiumphosphat, geringe Mengen von Eisen, Mangan und Kieselsäure.

Von den Gallen der verschiedenen Thiere hat nur die Ochsengalle eine arzneiliche Anwendung gefunden, und zwar einfach eingedickt als *Fel tauri inspissatum*, befreit von Schleim und Farbstoff als *Fel tauri depuratum siccum.*

Eingedickte Ochsengalle. *Fel tauri inspissatum.* Zur Darstellung dieses Präparates dampfe man erwärmte und durch Leinwand colirte, frische Ochsengalle in einem Porcellangefässe im Dampfbade, ohne starkes Umrühren, zur Extractconsistenz ein.

Die eingedickte Ochsengalle bildet eine bräunlichgrüne, gallenartig riechende, intensiv bitter schmeckende, extractartige Masse, welche sich klar in Wasser mit grünlicher Farbe löst. Sie enthält die gesammten, im Vorstehenden namhaft gemachten Gallenbestandtheile.

Gereinigte Ochsengalle. *Fel tauri depuratum siccum, Natrium choleïnicum.* Darstellung. Gleiche Theile frischer Ochsengalle und Alkohol von 90 bis 91 Proc. werden gemischt, die Mischung wird nach 12stündigem Stehen filtrirt, das Filtrat von Alkohol befreit und der wässerige Rückstand unter Umschütteln mit so viel reiner Thierkohle versetzt, dass eine der Mischung entnommene und filtrirte Probe nur noch schwach gelb gefärbt erscheint. Hierauf werde die Masse filtrirt, die Kohle mit Wasser etwas nachgewaschen und das Filtrat durch Eindampfen im Wasserbade in ein trockenes Pulver verwandelt. Ausbeute etwa 7 Proc. der frischen Galle.

Die derartig gereinigte Galle, welche alle Bestandtheile der Ochsengalle, mit Ausnahme des Schleimes und der Gallenpigmente, besonders aber die Natrium- und Kaliumsalze der Glycochol- und Taurocholsäure enthält, bildet ein gelblichweisses, hygroskopisches, in Wasser und Alkohol mit gelblicher Farbe lösliches Pulver von etwas gallenartigem Geruch und anfangs süsslichem, dann intensiv bitterem Geschmack. Versetzt man die Lösung der gereinigten Galle in absolutem Alkohol mit wasserfreiem Aether, so scheidet sich ein harzartiger Niederschlag aus, der sich nach und nach unter der darüberstehenden Flüssigkeit in grosse Gruppen glänzender, sternförmig vereinigter Nadeln umwandelt. Diese sogenannte krystallisirte Galle besteht aus einem Gemisch von glycocholsaurem und taurocholsaurem Natrium.

Fügt man einer Auflösung der gereinigten Galle, die nur eine Spur davon zu enthalten braucht, zwei Drittel des Volums concentrirter Schwefelsäure derartig zu, dass sich die Mischung nicht über 60° C. erwärmt, und setzt dann unter Umschütteln drei bis fünf Tropfen einer Lösung von 1 Thl. Rohrzucker in 4 bis 5 Thln. Wasser oder eine Spur Furfurol zu, so färbt sich die Flüssigkeit sehr schön violett. Die Reaction bleibt die gleiche, wenn die Zuckerlösung der Gallelösung vor der Schwefelsäure zugesetzt wird: Pettenkofer'sche Gallensäurereaction —. Diese Reaction, die auf der Einwirkung von Furfurol, welches aus dem Zucker durch die Schwefelsäure gebildet wird, auf die Gallensäure beruht, tritt auch ein, wenn an Stelle von concentrirter Schwefelsäure syrupdicke Phosphorsäure angewendet wird.

Gallseife. Die zur Reinigung von Seidenzeug etc. dienende Gallseife besteht aus einem Gemische von frischer Ochsengalle mit neutraler Seife. Gewöhnlich wird dieselbe bereitet durch Mischen von 2 Thln. fester neu-

traler Seife mit 1 Thl. Ochsengalle, unter Anwendung von Wärme. Häufig enthält die Gallseife auch etwas Terpentin, Zucker oder Honig.

Glycocholsäure: $C^{26}H^{43}NO^6$, wird aus gereinigter Ochsengalle (siehe oben) gewonnen, indem man deren wässerige Lösung mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, bis sich eine starke milchige Trübung zeigt, und sie hierauf der Ruhe überlässt. Nach 24 Stunden hat sich die Flüssigkeit mit einem Magma feiner Nadeln von Glycocholsäure erfüllt, welche durch Umkrystallisation aus kochendem Wasser zu reinigen sind. Die Taurocholsäure bleibt hierbei in Lösung. Die Trennung beider Säuren kann auch derartig bewirkt werden, dass man die wässerige Lösung der gereinigten Galle mit Bleiacetatlösung ausfällt, den aus glycocholsaurem Blei bestehenden Niederschlag sammelt, auswäscht, mit siedendem Alkohol von 85 Proc. auszieht und diese Lösung noch heiss mit Schwefelwasserstoff behandelt. Aus dem Filtrate vom ausgeschiedenen Schwefelblei scheidet sich, nach Zusatz von Wasser bis zur bleibenden Trübung, die Glycocholsäure allmählich in Krystallen aus. Aus dem Filtrate des Bleiacetatniederschlages kann die Taurocholsäure durch Bleiessig in Gestalt ihres Bleisalzes abgeschieden werden.

Die Glycocholsäure bildet feine, weisse, bittersüss schmeckende, bei 133° C. schmelzende, sauer reagirende Nadeln, die zusammengedrückt zu einer glänzenden, papierähnlichen Masse zusammenschwinden. In kaltem Wasser ist sie nur wenig löslich (etwa 1 : 300), leicht löslich aber in heissem Wasser und in Alkohol. Ihre Lösungen sind rechtsdrehend. Beim Verdunsten ihrer alkoholischen Lösung bleibt die Glycocholsäure als harzartige Masse zurück. Sie fällt Leimlösung nicht. Sie ist eine einbasische Säure, deren Alkalisalze in Wasser leicht löslich sind; die Schwermetallsalze sind in Wasser unlöslich. Durch Kochen mit Kalilauge oder mit Barytwasser wird sie in Glycocoll: $C^2H^5NO^2$, und in Cholsäure: $C^{24}H^{40}O^5$, gespalten (Strecker):

$$C^{26}H^{43}NO^6 + H^2O = C^{24}H^{40}O^5 + C^2H^5NO^2.$$

Durch Kochen mit Säuren wird die gleiche Zersetzung bewirkt, jedoch wird die gebildete Cholsäure dabei unter Wasserabspaltung in das amorphe, harzartige, in Wasser und Alkohol unlösliche, in Aether schwer lösliche Dyslysin: $C^{24}H^{36}O^3$, verwandelt (Demarçay). Durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge geht letzteres wieder in cholsaures Kalium über.

Die Cholsäure oder Cholalsäure: $C^{24}H^{40}O^5$, krystallisirt aus Alkohol mit 1 Mol. Alkohol in farblosen, glänzenden, leicht verwitternden Quadratoctaëdern, die fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether sind. Aus verdünnter Essigsäure krystallisirt die Cholsäure mit 1 Mol. H^2O in Prismen, aus siedendem Wasser in sehr kleinen, wasserfreien Prismen. Die wasser- und alkoholhaltigen Krystalle werden bald undurchsichtig. Die Lösungen der Cholsäure und ihrer Salze sind rechtsdrehend. Die Cholsäure ist eine einbasische und wie es scheint vieratomige Säure. Wasserfrei schmilzt sie bei 195° C. Durch Kochen mit Essigsäureanhydrid geht sie in Diacetylcholsäure über. Bei vorsichtiger Oxydation mit Chromsäure in Eisessiglösung geht die Cholsäure in Dehydrocholsäure: $C^{24}H^{34}O^5$, über; Nadeln vom Schmelzpunkt 231 bis 232° C. Bei der Oxydation mit Salpetersäure oder mit Kaliumpermanganat entsteht Cholansäure: $C^{24}H^{36}O^7$ (Prismen vom Schmelzpunkt 285° C.), Biliansäure: $C^{24}H^{34}O^8$ (glänzende Krystalle vom Schmelzpunkt 269° C.) und die damit isomere Isobiliansäure. Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung geht die Biliansäure in Ciliansäure: $C^{20}H^{30}O^{10}$ (Schmelzpunkt 242° C.) über. Bei stärkerer Oxydation mit Kaliumpermanganat liefert die Cholsäure Orthophtalsäure: $C^6H^4(CO.OH)^2$. Mit Jod liefert die Cholsäure eine der Jodstärke ähnliche blaue Verbindung. Die

Cholsäure, das Dyslysin und die Glycocholsäure liefern die Pettenkofer'sche Gallensäurereaction (siehe oben) — Hammarsten, Latschinoff, Cleve, Mylius, Lassar-Cohn u. A. —.

Choleïnsäure: $C^{24}H^{40}O^4 + 1^1/_2 H^2O$, findet sich in wechselnder Menge in der Rindergalle; sie entsteht neben Cholsäure bei der Zerlegung der Glycocholsäure mit Barytwasser. Sie ist der Cholsäure sehr ähnlich, sie unterscheidet sich davon durch ihre geringere Löslichkeit in Wasser, Alkohol und Essigsäure. Wasserhaltig schmilzt sie bei 149° C., wasserfrei bei 185 bis 190° C. (Latschinoff, Lassar-Cohn). Der Choleïnsäure ähnlich ist die Desoxycholsäure: $C^{24}H^{40}O^4$, welche bei der Reduction von Cholsäure mit Zinkstaub und Essigsäure entsteht.

Taurocholsäure: $C^{26}H^{45}NSO^7$, ist aus dem aus Ochsengalle durch Bleiessig erhaltenen Bleisalze (s. oben) nur schwierig rein darzustellen, da dasselbe darin stets mit glycocholsaurem und fettsaurem Blei gemischt ist. Leichter wird sie aus der Hundegalle, die keine Glycocholsäure enthält, im reinen Zustande erhalten. Die Darstellungsweise der Taurocholsäure entspricht der der Glycocholsäure, nur wird sie durch Bleiessig und schliesslich aus ihrer concentrirten alkoholischen Lösung durch Aether gefällt. Die Taurocholsäure bildet glänzende, nadelförmige, hygroskopische, bitter schmeckende Krystalle, die leicht in Wasser und Alkohol löslich sind. Ihre Lösungen sind rechtsdrehend. Die Taurocholsäure fällt Leimlösung. Beim Erhitzen mit Wasser auf 100° C., oder beim Kochen mit Aetzalkalien oder Säuren zerfällt sie nach Strecker in Cholsäure: $C^{24}H^{40}O^5$, und in Taurin: $C^2H^7NO^3S$ oder $C^2H^4(NH^2).SO^3H$, die in farblosen monoklinen Säulen krystallisirende Amidoverbindung der Isäthionsäure: $C^2H^4(OH).SO^3H$ (s. S. 299):

$$C^{26}H^{45}NSO^7 + H^2O = C^{24}H^{40}O^5 + C^2H^7NO^3S.$$

Gegen Schwefelsäure und Zucker verhält sie sich wie die Glycocholsäure. Der Glycocholsäure und Taurocholsäure sehr ähnlich sind die in der Schweinegalle enthaltenen Gallensäuren, die Hyoglycocholsäure: $C^{27}H^{43}NO^5$, und die Hyotaurocholsäure: $C^{27}H^{45}NSO^6$, welche beim Kochen mit Aetzalkalien in Glycocoll, bezüglich Taurin und in Hyocholsäure: $C^{25}H^{40}O^4$, zerfallen (Strecker). Die in der Gänsegalle enthaltene, der Taurocholsäure ähnliche Chenotaurocholsäure: $C^{29}H^{49}NSO^6$, spaltet sich beim Kochen mit Barytwasser in Taurin und Chenocholsäure: $C^{27}H^{44}O^4$ (Heintz).

Das Taurin, Amido-Isäthionsäure: $CH^2.NH^2—CH^2—SO^3H$, findet sich frei und in Verbindung mit Cholsäure als Taurocholsäure in der Galle, im Darminhalte, im Lungengewebe, in den Nieren und in der Muskelflüssigkeit kaltblütiger Thiere. Zur Darstellung desselben kocht man Rindsgalle einige Stunden mit verdünnter Salzsäure, verdunstet die filtrirte Flüssigkeit zur Trockne, zieht den Rückstand mit absolutem Alkohol aus und krystallisirt das Ungelöste aus Wasser um. Synthetisch wird das Taurin erhalten durch Erhitzen von chloräthylsulfosaurem Silber: $C^2H^4Cl—SO^3Ag$, mit starkem, wässerigem Ammoniak auf 100° C. Die Chloräthylsulfosäure entsteht durch Einwirkung von PCl^5 auf Isäthionsäure (s. S. 229). Auch durch Eindampfen von Vinylamin (s. S. 713) mit wässeriger schwefliger Säure resultirt Taurin. Das Taurin löst sich in 15 Thln. Wasser; in Alkohol ist es unlöslich. Es verbindet sich mit einigen Metalloxyden zu Salzen, ohne eigentlich saure oder basische Eigenschaften zu besitzen. Nach dem Genuss von Taurin tritt im Harn Taurocarbaminsäure: $NH^2—CO—NH.CH^2—CH^2—SO^3H$, auf; glänzende, quadratische Blättchen, die leicht löslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Aether sind.

Lithofellinsäure: $C^{20}H^{36}O^4$ (Wöhler), bildet neben Ellagsäure (siehe S. 1094) den Hauptbestandtheil der unter dem Namen Bezoare bekannten

Darmconcretionen einer persischen Ziegenart. Sie krystallisirt in kleinen, in Wasser unlöslichen, bei 199° C. schmelzenden Prismen, welche ebenfalls die Pettenkofer'sche Gallensäurereaction liefern. Bei dreistündigem Kochen mit der 15fachen Menge Alkohol und einigen Tropfen Salzsäure geht die Lithofellinsäure in ein zähflüssiges Lacton: $C^{20}H^{34}O^3$, beim Kochen mit alkoholischer Barythydratlösung in die bei 152° C. schmelzende, in glänzenden Blättchen krystallisirende Säure: $C^{18}H^{30}O^3$, über (Jünger, Klages).

Der Nachweis von Gallensäuren in icterischem Harn kann wegen des auch im normalen Harn vorhandenen Indicans (s. S. 1116), welches eine weinrothe bis violettrothe Färbung veranlasst, nicht direct mittelst der Pettenkofer'schen Reaction (s. oben) geschehen. Um dieselben mit Sicherheit im Harn nachzuweisen, fällt man nach Hoppe-Seyler den Harn mit Bleiessig und wenig Ammoniak aus, wäscht den Niederschlag mit Wasser, kocht ihn mit Alkohol aus, filtrirt heiss und verdunstet die Lösung des gallensauren Bleies mit einigen Tropfen Sodalösung zur Trockne. Der Rückstand wird alsdann mit absolutem Alkohol ausgekocht, die erzielte Lösung auf ein kleines Volum verdunstet und dieses direct auf Gallensäuren nach Pettenkofer geprüft (s. oben), oder dasselbe wird in einem verschliessbaren Gefässe mit viel Aether versetzt. Hierdurch wird das gallensaure Natrium zunächst als amorpher Niederschlag abgeschieden, der sich jedoch oft nach längerem Stehen in Büschel von Krystallnadeln verwandelt. Mit dem auf diese Weise isolirten gallensauren Salze stellt man dann die Pettenkofer'sche Reaction (s. S. 1862) an.

Die Pettenkofer'sche Gallensäurenreaction kann auch derartig ausgeführt werden, dass man die Lösung des gallensauren Natriums mit einer Spur Rohrzuckerlösung von 2 Proc. auf einem Porcellanschälchen eintrocknen lässt und den Rückstand mit einem bis zwei Tropfen concentrirter Schwefelsäure verreibt. Bei Spuren von Gallensäure tritt die kirschrothe Färbung erst nach 10 bis 15 Minuten ein, hält jedoch dann meist etwa 30 Minuten an.

Gallenfarbstoffe. Die eigenthümliche Färbung, welche die Galle der verschiedenen Thiere zeigt, wird besonders durch das Vorhandensein zweier Farbstoffe, des Bilirubins und des Biliverdins, bedingt. Andere Gallenfarbstoffe, wie z. B. das Bilifuscin, das Bilihumin und das Biliprasin, finden sich nur in geringer Menge in den menschlichen Gallensteinen. Die Gallenfarbstoffe scheinen sich durch Zersetzung des rothen Blutfarbstoffes zu bilden und zum Theil in naher Beziehung zum Hämatin zu stehen, wenigstens lassen sich Bilirubin und Biliverdin durch Reduction in denselben Farbstoff, das Hydrobilirubin, überführen, welcher unter den gleichen Bedingungen aus Hämatin und Hämatoporphyrin (s. S. 1829) erzeugt wird. Aehnlich liegen die Verhältnisse bei den betreffenden Oxydationsproducten (s. S. 1866). Die Gallenfarbstoffe sind nur zum Theil krystallisirbar. In Wasser sind sie unlöslich, dagegen werden sie leicht von verdünnten Aetzalkalien aufgelöst. Höchst charakteristisch für alle Gallenfarbstoffe ist ihr Verhalten gegen Salpetersäure, die etwas salpetrige Säure enthält: Gmelin'sche Gallenreaction —. Fügt man zur alkalischen Lösung der Gallenfarbstoffe salpetrige Säure enthaltende Salpetersäure, oder Kaliumnitrit und Schwefelsäure, so färbt sich die gelbe Lösung zunächst grün, dann blau, violett, rubinroth und endlich schmutziggelb. Unterschichtet man die Gallenfarbstofflösung mit der Salpetersäure, so treten diese Farbenreactionen an der Berührungsfläche auf (s. unten).

Zur Darstellung der Gallenfarbstoffe dienen gewöhnlich die Gallensteine vom Menschen oder vom Ochsen, in denen dieselben gebunden an Calcium und Magnesium in reichlicher Menge enthalten sind.

Bilirubin: nach Nencki $C^{16}H^{18}N^2O^3$ oder nach Staedeler und Maly $C^{32}H^{36}N^4O^6$, bildet den Hauptbestandtheil vieler Ochsengallensteine; es findet sich ferner in allen Gallen, besonders den gelben und braunen, sowie im Serum des Pferdeblutes. Es krystallisirt aus Chloroform in rothen, monoklinen Prismen, welche unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in Alkohol und Aether, etwas leichter löslich in Chloroform, Benzol und Schwefelkohlenstoff sind. In Aetzalkalien löst es sich leicht auf zu einer tief orangeroth gefärbten Flüssigkeit, welche selbst in sehr verdünntem Zustande die Haut noch gelb färbt. Beim Stehen an der Luft, rascher beim Durchleiten von Sauerstoff nimmt letztere Lösung eine grüne Farbe an in Folge Ueberführung des Bilirubins in Biliverdin. Nascirender Wasserstoff verwandelt das Bilirubin in einen braunrothen Farbstoff, das Hydrobilirubin: $C^{32}H^{40}N^4O^7$ (Urobilin). Der gleiche Farbstoff, welcher auch fertig gebildet im Harn [1]) (s. S. 804), in der Menschen- und Hundegalle, sowie in den Fäces vorkommt, entsteht ebenfalls bei der Einwirkung von nascirendem Wasserstoff auf Biliverdin, auf Hämatin und Hämatoporphyrin (s. S. 1829). Durch Oxydation mit Salpetersäure wird das Urobilin in Choletelin: $C^{15}H^{18}N^2O^6$, eine rothbraune, in Alkohol mit rubinrother Farbe lösliche, amorphe Substanz verwandelt (Maly).

Biliverdin: $C^{16}H^{18}N^2O^4$, ist besonders in den grün gefärbten Gallen enthalten. Es bildet ein grünschwarzes Pulver, welches unlöslich in Wasser, Aether und Chloroform, leichter löslich in Alkohol, Benzol und Schwefelkohlenstoff ist. Es entsteht, wenn die Lösung des Bilirubins in Natronlauge mit Luft geschüttelt oder gekocht wird, sowie bei vorsichtiger Oxydation von Bilirubin, welches in Chloroform gelöst ist, mit alkoholischer Jodlösung oder Hübl'scher Jodlösung (Jolles). Bei weiterer Oxydation wird durch Hübl'sche Jodlösung Bilixanthin: $C^{16}H^{18}N^2O^6$, ein amorpher, gelbbrauner, in Alkohol und Chloroform löslicher Körper gebildet. Durch Oxydation mit Natriumdichromat wird das Biliverdin in Hämatinsäure — s. S. 1829 — (Biliverdinsäure) verwandelt (W. Küster).

Bilifuscin: $C^{16}H^{20}N^2O^4$, kommt nur in sehr geringer Menge in den menschlichen Gallensteinen vor. Es bildet eine fast schwarze, glänzende Masse, die unlöslich in Wasser, Aether und Chloroform, leicht löslich in Alkohol und in Aetzalkalien ist. Dem Bilifuscin ist das Biliprasin: $C^{16}H^{22}N^2O^6$, sehr ähnlich; von Alkohol wird es jedoch mit grüner Farbe gelöst, während Bilifuscin mit brauner Farbe in Lösung geht.

Bilihumin bildet das Endproduct der Oxydation aller Gallenfarbstoffe, in alkalischer Lösung, an der Luft. In den Gallensteinen findet es sich als eine schwarzbraune, pulverförmige Masse.

Mit den Gallenfarbstoffen sind zum Theil auch die Farbstoffe der Vogeleierschalen identisch.

Der Nachweis der Gallenfarbstoffe im Harn pflegt gewöhnlich mittelst der Gmelin'schen Gallenreaction geführt zu werden. Zu diesem Zwecke filtrire man den meist dunkelgelb oder braun gefärbten Harn durch dickes Filtrirpapier, entfalte das feuchte Filter auf einer Glasplatte und betupfe es dann mit rauchender Salpetersäure. An den betupften Stellen bildet sich bei Gegenwart von Gallenfarbstoff hierdurch ein Farbenring, der von innen nach aussen gelbroth, violett, blau und grün erscheint. Versetzt man ferner den zu prüfenden Harn mit einem Tropfen einer Lösung von Kaliumnitrit und etwas verdünnter Schwefelsäure, so nimmt er, bei Gegenwart von

[1]) Nach Mac Munn ist das Hydrobilirubin und das Urobilin des Harns nicht identisch.

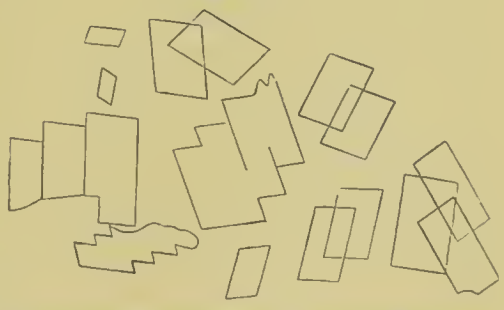
mehr als Spuren von Gallenfarbstoff, eine grüne Färbung an. Auch durch Schichtung einiger Cubikcentimeter schwach gelber Salpetersäure (3 Thle. concentrirte Salpetersäure und 1 Thl. rauchende Salpetersäure) mit der gleichen Menge des zu untersuchenden Harns lässt sich durch das Auftreten einer blaugrünen Zone das Vorhandensein von Gallenfarbstoff darthun.

Ueberschichtet man ferner 10 bis 20 ccm Harn mit 2 bis 3 ccm verdünnter Jodtinctur (10 ccm *Tinct. Jodi*, 100 ccm Alkohol), so tritt bei Gegenwart von Gallenfarbstoffen sofort oder nach einer Minute an der Berührungsfläche eine grüne Zone auf (H. Rosin).

Um kleine Mengen von Gallenfarbstoff, besonders in sehr dunkel gefärbten oder in indicanhaltigen Harnen nachzuweisen, mache man dieselben mit Natriumcarbonat oder Natronlauge alkalisch und setze so lange Chlorbaryumlösung zu, als hierdurch noch ein gefärbter Niederschlag entsteht. Icterischer Harn liefert hierbei einen gelben, normaler Harn einen weissen Niederschlag. Kocht man den abfiltrirten Niederschlag, nach dem Auswaschen mit Wasser, mit Alkohol, dem einige Tropfen verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure zugesetzt sind (Huppert), oder mit Natriumcarbonatlösung, so entfärbt sich der Niederschlag und es resultirt eine grün gefärbte Lösung. Auch beim Betupfen des Barytniederschlages mit rauchender Salpetersäure treten die charakteristischen Farbenreactionen (siehe oben) auf. Wird ferner jener Barytniederschlag mit 1 bis 2 ccm Alkohol von 95 Proc. geschüttelt, von welchem zuvor 5 ccm mit 1 ccm eines durch Kochenlassen gelblich gewordenen Gemisches aus 19 ccm Salzsäure von 25 Proc. und 1 ccm Salpetersäure von 25 Proc. versetzt sind, so färbt sich die Flüssigkeit grün (Hammarsten).

Nach A. Jolles lassen sich kleine Mengen von Gallenfarbstoffen im Harn auch in der Weise erkennen, dass man in einem Scheidetrichter 50 ccm Harn mit 5 ccm Chlorbaryumlösung von 10 Proc. und 5 ccm Chloroform mehrere Minuten lang kräftig schüttelt, die Mischung dann absetzen lässt und hierauf die wässerige Flüssigkeit von dem Chloroform und dem Niederschlage abpipettirt oder vorsichtig abgiesst. Alsdann fügt man zu dem Chloroform etc. 2 bis 3 ccm verdünnte Hübl'sche Jodlösung und 1 ccm concentrirte Salzsäure, schüttelt kräftig um und lässt absetzen. Bei Gegenwart von Gallenfarbstoffen färbt sich die Mischung grün bis grünblau. Die Hübl'sche Jodlösung ist durch Mischen einer Lösung von 0,13 g Jod in 100 ccm Alkohol von 95 Proc. mit einer Lösung von 0,16 g Quecksilberchlorid in 100 ccm Alkohol von 95 Proc. zu bereiten.

Fig. 115.



Cholesterin (200fache Vergrösserung).

Gallensteine. Unter Gallensteinen versteht man Concretionen, welche sich aus der Galle in der Gallenblase oder im Darmcanale abscheiden. Sie bestehen aus einem Gemische von Cholesterin mit Gallenfarbstoffen (zum Theil an Calcium und Magnesium gebunden), Fett, Schleim, Erdphosphaten und Carbonaten etc. Die Farbe, Beschaffenheit, Form und Grösse der menschlichen Gallensteine ist eine sehr verschiedene. Die krystallinischen bestehen fast nur aus Cholesterin; sie sind leicht zu pulvern, sind nur wenig gefärbt, glänzen auf der Schnittfläche und haben einen faserigen, krystallinischen Bruch. Kocht man sie im zerriebenen Zustande mit Alkohol aus, so scheidet sich beim Erkalten der heiss filtrirten Lösung das Chole-

sterin in charakteristischen Formen (s. Fig. 115 a. v. S.) ab. Zur weiteren Charakterisirung des Cholesterins dient sein Schmelzpunkt (145° C.) und sein Verhalten gegen concentrirte Schwefelsäure, welches auch unter dem Mikroskop beobachtet werden kann, sowie die auf S. 683 angegebenen Reactionen. Auch die nicht krystallinischen, glatten, gelblichweissen Gallensteine von seifenartigem Glanze, welche beim Menschen am häufigsten vorkommen, bestehen im Wesentlichen aus Cholesterin. In einzelnen Gallensteinen lassen sich auch abwechselnde Schichten von Cholesterin und Gallenpigmenten beobachten. Gallenconcretionen, die nur aus Gallenpigmenten, hauptsächlich aus Bilirubinkalk, bestehen, kommen beim Menschen nur selten vor, während die Rindsgallensteine meist diese Beschaffenheit haben. Letztere bilden dunkel rothbraune oder dunkelgrüne, zuweilen metallisch glänzende, leicht zerreibliche Massen.

Die Anwesenheit der Gallenpigmente lässt sich in den Gallensteinen leicht nachweisen, indem man sie zerreibt, das Pulver mit Natriumcarbonatlösung oder verdünnter Natronlauge auskocht und mit letzterer Lösung dann die Gmelin'sche Gallenreaction (vergl. oben) ausführt.

U. Humussubstanzen.

Als Humus- oder Huminsubstanzen bezeichnet man einestheils die bei der Fäulniss und Verwesung vieler organischer Substanzen, besonders abgestorbener Pflanzen, entstehenden braunen oder schwarzen, wenig charakterisirten Producte, die gemengt mit verwitterten oder angeschwemmten Gesteinsarten die pflanzentragende Schicht, die Humusschicht, der Erdoberfläche bilden, anderentheils auch alle braunen oder schwarzen, unkrystallisirbaren und chemisch nicht weiter zu definirenden Producte, welche bei den verschiedenartigsten chemischen Reactionen, wie z. B. bei der Einwirkung von Säuren oder Aetzalkalien auf Kohlehydrate, Eiweissstoffe etc., entstehen. Die Humussubstanzen, deren Bildung wohl auf einen Oxydationsprocess zurückzuführen ist, finden sich in grosser Menge in der Ackererde, im Torf, in der Braunkohle, im Dünger, im faulen Holz und anderen vermoderten Pflanzentheilen, in vielen Quellwässern und deren ockerartigen Absätzen etc. Da die Humussubstanzen meist den Charakter schwacher Säuren tragen, so können sie den erwähnten Substanzen durch verdünnte Aetzalkalilösung entzogen und zum Theil aus den hierbei resultirenden braunschwarzen Lösungen durch Zusatz von Säuren wieder abgeschieden werden. Je nach dem Material, aus welchem die Humussubstanzen entstanden sind, zerfallen sie in stickstofffreie und in stickstoffhaltige. Von beiden Körperclassen sind jedoch die Zusammensetzungen und die Eigenschaften nur in vereinzelten Fällen etwas näher festgestellt. Gewöhnlich genügen rein äusserliche Merkmale, wie Farbe, Löslichkeit, Unkrystallisirbarkeit und Mangel an charakteristischen Eigenschaften, um einen Körper als humusartig zu bezeichnen.

Zu den Humussubstanzen zählen die braunschwarzen, von Mulder als Ulmin, Ulminsäure (zuerst als eine braune Ausschwitzung aus dem Stamme der Ulme beobachtet), Geïnsäure, Humin, Huminsäure, Humussäure bezeichneten Stoffe, welche theils bei der Einwirkung von Säuren und Aetzalkalien auf die Kohlehydrate entstehen, theils fertig gebildet bereits in der Ackererde, dem Torf etc. enthalten sind. Es zählt dazu ferner die Quellsäure (Krensäure), eine hellgelbe, amorphe, in Wasser lösliche, sauer reagirende Substanz, welche sich in manchen Quellwässern und den

daraus abgeschiedenen ockerartigen Massen findet, sowie die die Quellsäure häufig begleitende braune, amorphe, in Wasser schwer lösliche Quellsatzsäure (Apokrensäure). Zu den Humuskörpern gehört weiter das Sacculmin, die Sacculminsäure und die sacculminige Säure, welche neben Ameisensäure und Lävulinsäure bei der Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure auf Rohrzucker entstehen.

Die procentische Zusammensetzung der verschiedenen Huminsubstanzen schwankt zwischen 62,3 und 66,5 Proc. Kohlenstoff und 3,7 bis 4,6 Proc. Wasserstoff; ein Theil derselben enthält auch Stickstoff in wechselnden Mengen.

Nachträge.

Zu Seite 109. Das bei der trockenen Destillation der Braunkohlen gewonnene Schweelwasser enthält Methylalkohol: $CH^3.OH$, Acetaldehyd: $CH^3—CHO$, Aceton: $CH^3—CO—CH^3$, Methyl-Aethylketon: $CH^3—CO—C^2H^5$, Acetonitril: $CH^3—CN$, und andere Körper (Rosenthal).

Zu Seite 150. Chloroform. Elektrolytisch soll Chloroform nach Zambelletti dargestellt werden, indem in einem bleiernen Destillirapparat Kochsalzlösung von 20 Proc. durch eine Dampfschlange erwärmt und durch ein Rührwerk aus Kohlenschaufeln, die zugleich als Anoden dienen, bewegt wird. Ist die Temperatur auf 100° C. gestiegen, so lässt man vom Boden aus Aceton eintreten. Die Stromstärke beträgt 5 bis 6 Amp. Das hierbei gebildete Chlor erzeugt zunächst Trichloraceton, welches dann durch das gleichzeitig bei der Elektrolyse gebildete Aetznatron in Chloroform und Natriumacetat gespalten wird.

Zu Seite 223 u. f. Wein. Nach dem am 1. October 1901 in Kraft tretenden Gesetze über den Verkehr mit Wein ist die gewerbsmässige Herstellung oder Nachahmung von Wein und das Feilhalten derartiger Getränke: Kunstwein, Trester-, Hefe-, Rosinenwein, verboten. Ebenso ist es verboten, einen Wein, der einen der auf S. 223, IV. angegebenen Zusätze erhalten hat, als „Naturwein“ oder unter anderen Bezeichnungen feilzuhalten oder zu verkaufen, welche die Annahme hervorzurufen geeignet sind, dass ein derartiger Zusatz nicht gemacht ist.

Der Gesammtgehalt an Extractivstoffen (s. S. 223 und 227) soll bei Weisswein in 100 ccm nicht unter 1,6 g, nach Abzug der nicht flüchtigen Säure nicht unter 1,1 g, nach Abzug der Gesammtsäure nicht unter 1 g betragen. Bei Rothwein soll der Gesammtgehalt an Extractivstoffen nicht unter 1,7 g, nach Abzug der nicht flüchtigen Säure nicht unter 1,3 g und nach Abzug der Gesammtsäure nicht unter 1,2 g herabgehen.

Bei der Feststellung des Extractgehaltes im Wein ist die Zuckermenge, welche 0,1 g in 100 ccm Wein übersteigt, von der ermittelten Extractmenge in Abzug zu bringen.

Der Aschenghalt (s. S. 223 und 234) soll im Weisswein nicht unter 0,13 g, im Rothwein nicht unter 0,16 g in 100 ccm betragen.

Zu Seite 224. Lösliche Fluorverbindungen und Wismuthverbindungen dürfen in dem Weine ebenfalls nicht enthalten sein.

Zu Seite 225. Nach R. Kunz enthält der Wein 0,2 und mehr Proc. Gährungsmilchsäure als normalen Bestandtheil.

Zu Seite 235. Gesammtweinsäure. An Stelle von drei Tropfen Kaliumacetatlösung von 20 Proc. wende man 0,5 ccm davon an.

Zu Seite 255. Zymase ist als gährungserregender Stoff auch noch in der durch Erhitzen getödteten Hefe enthalten und kann derselben durch glycerinhaltiges Wasser in wirksamer Form entzogen werden (E. Buchner).

Amylenchloral wird unter der Bezeichnung „Dormiol“ als Hypnoticum empfohlen. Dasselbe besitzt ein specif. Gewicht von 1,24 bei 15°; es siedet unter Zersetzung bei 93° C. und erstarrt bei — 4,6° C. Beim Schütteln mit dem gleichen Volum Wasser wird es zunächst nicht gelöst, bei längerem Stehen tritt jedoch vollständige Lösung, ohne Zersetzung, ein. Ein weiterer Zusatz von Wasser bewirkt wieder eine Ausscheidung von Amylenchloral (Fuchs). Zu Seite 262.

α-Amidopropionsäure lässt sich in eine + und — Componente zerlegen. Zu diesem Zwecke wird dieselbe zunächst in die Benzoylverbindung verwandelt und letztere in das Brucin-, bezw. Strychninsalz übergeführt. + und — Alanin sind leichter in Wasser löslich als die inactive Verbindung (E. Fischer). In einer ähnlichen Weise lässt sich auch das inactive Leucin (s. S. 433) in seine beiden optischen Componenten zerlegen. Zu Seite 415.

Fumarsäure wird synthetisch erhalten durch dreistündiges Erhitzen von 24 g Glyoxalsäure, 27 g Malonsäure und 40 g Pyridin im Wasserbade (Döbner): Zu Seite 524.

$$CHO—CO.OH + CH^2(CO.OH)^2 = \begin{matrix} CH—CO.OH \\ \| \\ CH—CO.OH \end{matrix} + CO^2 + H^2O.$$

Maleïnsäure wird in wässeriger Lösung (1 : 3) durch salpetrige Säure in Fumarsäure verwandelt (J. Schmidt).

Echter Citronensaft, durch Auspressen von Citronen gewonnen, enthält nach E. Spaeth in 100 ccm: 9,4 bis 11,56 g Extract; 0,374 bis 0,455 g Asche und 0,093 bis 0,110 g P^2O^5. Die Asche erfordert zur Sättigung der Alkalität 4,4 bis 6 ccm Normal-Salzsäure; 100 ccm echter Citronensaft werden durch 92,2 bis 113 ccm Normal-Kalilauge gesättigt. Polarisation im 200 mm-Rohr: — 0° 30′. Zu Seite 566.

Bei der Hübl'schen Prüfung des Wachses wende man statt 5 g nur 3 bis 4 g Wachs an. Zu Seite 625.

Psyllawachs, von *Psylla Alni*, einer auf *Alnus incana* lebenden Blutlaus erzeugt, besteht aus dem Aether $C^{33}H^{67}O.OC^{33}H^{65}$. Durch Verseifung entsteht daraus Psyllostearylsäure: $C^{32}H^{65}—CO.OH$, Schmelzp. 94 bis 95° C., und Psyllostearylalkohol: $C^{33}H^{67}.OH$, Schmelzp. 69° C. (Sundwick). Zu Seite 626.

Bananen- oder Pisangwachs, *Cera Musae*, bildet harte, gelbliche oder grünliche, bei 80° C. schmelzende Massen: $C^{24}H^{47}O.OC^{13}H^{27}$. Durch Verseifung entsteht daraus Pisangcerylsäure: $C^{24}H^{48}O^2$, Schmelzp. 72° C., und Pisangcerylalkohol: $C^{13}H^{28}O$, Schmelzp. 78° C. (Greshoff).

Godangwachs von *Ficus ceriflua* ist eine braungelbe, zerreibliche Masse, die bei 60° C. zu einer kautschukartigen Masse schmilzt: $C^{13}H^{25}O.OC^{17}H^{27}$. Durch Verseifung wird es zerlegt in Ficocerylsäure: $C^{13}H^{26}O^2$, Schmelzp. 57° C., und Ficocerylalkohol: $C^{17}H^{28}O$, Schmelzp. 198° C. (Greshoff).

Der Japantalg enthält ausser Tripalmitin noch kleine Mengen von unverseifbaren Bestandtheilen, sowie von einem gemischten Glycerid der Palmitinsäure und Japansäure. Die Japansäure: $C^{20}H^{40}(CO.OH)^2$, bleibt zurück bei der Destillation der freien Säuren des Japantalgs im luftverdünnten Raume. Sie krystallisirt aus Alkohol in feinen weissen Blättchen, die bei 117,8° C. schmelzen. Durch Erhitzen auf 200° C. geht die Japansäure in ein bei 82,5° C. schmelzendes Keton $C^{20}H^{40}.CO$ über (Geitel, v. d. Want). Zu Seite 656.

Bei der Destillation des Ricinusöls im Vacuum bildet sich am Ende derselben das Glycerid der zweibasischen Triundecylensäure: $C^{33}H^{60}O^6$, welches beim weiteren Erhitzen Acroleïn und Triundecylensäureanhy- Zu Seite 675.

drid: $C^{33}H^{58}O^5$, eine gelbliche, elastische Masse liefert. Unter den Producten der trockenen Destillation der aus Ricinusöl dargestellten Seife befindet sich auch eine der Oelsäurereihe angehörende Verbindung $C^{16}H^{30}O^2$ vom Schmelzp. 30° C. (Thoms, Fendler).

Zu Seite 697. Undecylensäure liefert bei der Oxydation mit Salpetersäure und auch mit $KMnO^4$ Sebacinsäure. Bei der Oxydation mit $KMnO^4$ entsteht auch Dioxyundecylensäure: $C^{11}H^{20}(OH)^2O^2$, vom Schmelzp. 85,5° C., und Keto-Oxyundecylensäure: $C^{11}H^{20}O^4$, vom Schmelzp. 88° C. (Thoms, Fendler).

Zu Seite 701. Sorbinsäure wird synthetisch erhalten durch dreistündiges Erhitzen von 40 g Crotonaldehyd, 60 g Malonsäure und 60 g Pyridin im Wasserbade. Nach Beendigung der CO^2-Entwickelung wird die Mischung mit Schwefelsäure übersättigt, wodurch sich die Sorbinsäure beim Stehen ausscheidet (Döbner):

$$CH^3—CH=CH—CHO + CH^2(CO.OH)^2$$
$$= CH^3—CH=CH—CH=CH—CO.OH + CO^2 + H^2O.$$

Zu Seite 744. Cyanoform: $CH(CN)^3$, scheint eine Flüssigkeit von Säure-Charakter zu sein, die leicht durch Polymerisation in eine gelbe bis orangerothe Masse übergeht. Cyanoform-Natrium: $CNa(CN)^3$, entsteht durch Einwirkung von Chlor- oder Bromcyan auf die Natriumverbindung des Methylencyanids: $CH^2(CN)^2$; aus absolutem Alkohol in farblosen Nadeln krystallisirend. Durch Ansäuern der wässerigen Lösung dieser Natriumverbindung mit Schwefelsäure, Ausschütteln mit Aether und Versetzen dieser Lösung mit absolutem Alkohol resultiren beim Verdunsten farblose, rechteckige Tafeln der Verbindung $CH(CN)^3 + C^2H^5.OH$ (Schmidtmann).

Zu Seite 769. Die Samen von *Brassica napus* liefern bei der Einwirkung von Myrosin Crotonylsenföl: $C^4H^7.NCS$, ein bei 174° C. siedendes, nach Meerrettig und Senföl riechendes Liquidum. Der Crotonylthioharnstoff: $CS\begin{matrix}NH^2\\NH.C^4H^7\end{matrix}$, schmilzt bei 64° C. (Sjollema).

Zu Seite 778. Hedonal wird das Urethan des tertiären Amylalkohols (siehe S. 261): $CO<\begin{matrix}NH^2\\O.C^5H^{11}\end{matrix}$, genannt. Farblose, bei 75° C. schmelzende Krystalle von pfefferminzartigem Geschmacke, schwer löslich in kaltem, leichter löslich in heissem Wasser. Hypnoticum (Dreser).

Zu Seite 789. Arginin liefert bei der Oxydation mit Baryumpermanganat zunächst Guanidinbuttersäure: $HN:C<\begin{matrix}NH^2\\NH.CH^2—CH^2—CH^2—CO.OH\end{matrix}$, welche kleine, farblose, zu Drusen gruppirte Krystalle bildet, alsdann Guanidin und Bernsteinsäure. Das rechtsdrehende Arginin lässt sich durch Erhitzen auf 210° C. oder durch Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure bis zum beginnenden Sieden in optisch inactives Arginin verwandeln (Kutscher).

Zu Seite 792. Harnsäure wird bei der Elektrolyse in stark schwefelsäurehaltiger Lösung, je nach der Temperatur, zu Puron: $C^5H^8N^4O^2$, Isopuron: $C^5H^8N^4O^2$, und Tetrahydroharnsäure: $C^5H^8N^4O^3$, reducirt.

Das Puron bildet kleine, farblose Nadeln, die schwer löslich in kaltem, leicht löslich in heissem Wasser sind. Es zeigt weder saure, noch basische Eigenschaften. Beim Erwärmen mit Alkali geht es in Isopuron über, welches den Charakter einer Säure und einer Base besitzt.

Die Tetrahydroharnsäure bildet glasglänzende, bei 212 bis 213° C. schmelzende Krystalle, die sich in 2,5 Thln. kochenden Wassers lösen. Bei längerem Erhitzen mit Barytwasser, auf 150° C., spaltet sich Diamidopropionsäure (s. S. 417) ab (Tafel).

Xanthin wird durch elektrolytische Reduction in Desoxyxanthin: $C^5H^6N^4O + H^2O$, übergeführt. Farblose Nadeln von basischem Charakter. Zu Seite 798.

Guanin wird durch elektrolytische Reduction in das leicht lösliche und leicht zersetzliche Desoxyguanin: $C^5H^7N^5$, verwandelt (Tafel, Ach).

Harnstoffbestimmung. Für klinische Zwecke kann der Harnstoff im Harn auch nach dem Verfahren von E. Freund und G. Töpfer bestimmt werden: 5 ccm Harn werden nach Zusatz der gleichen Menge Alkohol auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft, der Verdampfungsrückstand unter Zerreiben mehrmals mit absolutem Alkohol ausgezogen und diese Auszüge in ein Kjeldahl-Kölbchen filtrirt. Der Alkohol wird hierauf bis auf Spuren verdunstet, der Rückstand mit etwa 70 ccm gesättigter ätherischer Oxalsäurelösung übergossen, der entstandene Niederschlag von oxalsaurem Harnstoff: $CO(NH^2)^2$, $C^2H^2O^4$, absetzen gelassen und die ätherische Flüssigkeit vorsichtig durch ein Filter derartig abgegossen, dass die Hauptmenge des Niederschlages in dem Kölbchen verbleibt, um mit 60 bis 80 ccm Aether in mehreren Portionen ausgewaschen zu werden. Nach dem Abdunsten des Filters wird der Inhalt desselben mit Wasser in das Kölbchen gespült und die Lösung des Kolbeninhaltes dann mit $^1/_{10}$-Normal-Kalilauge, Phenolphtaleïn als Indicator, bis zur schwachen Rothfärbung titrirt [1 ccm $^1/_{10}$-Normal-Kalilauge = 0,003 g $CO(NH^2)^2$]. Zur Bestätigung säure man hierauf den Kolbeninhalt mit verdünnter Schwefelsäure an, verdunste zur Trockne und bestimme in dem Rückstande den Stickstoffgehalt nach Kjeldahl (s. S. 13). Zu Seite 816.

„Künstliche Seide" wird auch in der Weise dargestellt, dass sehr concentrirte Lösung von Cellulose in Kupferoxydammoniak durch Capillarröhrchen in verdünnte Schwefelsäure gepresst wird. Zu Seite 840.

Als „Ozonstärke" kommt eine in warmem Wasser klar lösliche Stärke in Pulverform in den Handel. Ueber die Bereitungsweise dieser löslichen Stärke ist nichts bekannt. Zu Seite 844.

Traganth ist je nach seinem Ursprung verschieden zusammengesetzt. Der Fadentraganth enthält neben Wasser, Mineralbestandtheilen, Stärke und Cellulose unlösliches Bassorin: $(C^{11}H^{20}O^{10})^n$, aber kein Arabin. Bei der Hydrolyse liefert letzteres Galactose: $C^6H^{12}O^6$, und Arabinose: $C^5H^{10}O^5$ (nach Tollens auch Fucose: $C^6H^{12}O^5$). Durch kalte Kalilauge von 30 bis 40 Proc. wird Bassorin in Oxybassorin: $(C^{11}H^{20}O^{10})^2O$, verwandelt, dessen Kaliumsalz in Wasser löslich ist, während die Metallsalze sich nicht darin lösen. Rechtsdrehend (Hilger, Dreyfuss). Zu Seite 871.

Die Pectinstoffe stehen zu den Oxycellulosen (s. S. 841) in Beziehung; sie enthalten jedoch ausser den Cellulosegruppen noch Pentosengruppen. Die Pectinsäuren sind als Acidcellulosen (s. S. 830) — Cellulosesäuren — anzusehen (Tollens). Zu Seite 872.

Maltol: $C^6H^6O^3$, findet sich bis zu 0,5 Proc. in den Nadeln der Weisstanne, *Abies alba* (Feuerstein). Zu Seite 927.

Gentianose hat die Formel $C^{18}H^{32}O^{16}$; sie zerfällt bei der Einwirkung von Invertin in Lävulose: $C^6H^{12}O^6$, und syrupartige, rechtsdrehende Gentiobiose: $C^{12}H^{22}O^{11}$. Durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure geht Gentiobiose in Traubenzucker über (Bouquelot, Hérissey). Zu Seite 929.

Das Quecksilberphenylat ist nach Dimroth ein Gemisch der Ortho- und Paraverbindungen $C^6H^4\begin{matrix}OH\\Hg.OH\end{matrix}$ mit anderen Phenolabkömmlingen. Zu Seite 981.

Guajasanol ist das Hydrochlorid des Diäthylglycocoll-Guajacols: $C^6H^4<\begin{matrix}O.CH^3\\O.CO.CH^2.N(C^2H^5)^2, HCl\end{matrix}$. Guajacol wird zur Gewinnung dieses Zu Seite 1006.

Arzneimittels durch Chloracetylchlorid zunächst in Chloracetyl-Guajacol: $C^6H^4<\begin{matrix}OCH^3\\O.CO.CH^2Cl\end{matrix}$, verwandelt und dieses mit Diäthylamin erwärmt. Weisse, in Wasser sehr leicht lösliche, bei 184° C. schmelzende Prismen, die schwach nach Guajacol riechen und salzig-bitter schmecken (Einhorn, Hutz).

Guajamar: $C^6H^4<\begin{matrix}OCH^3\\O.C^3H^7O^2\end{matrix}$, ist ein Glyceryläther des Guajacols. Weisses, krystallinisches, bei 75° C. schmelzendes Pulver, in Wasser, Alkohol und Aether löslich (Endemann).

Zu Seite 1011. Chinon soll von *Julus terrestris*, einem Tausendfüssler, beim Reizen als Hautsecret ausgeschieden werden (Béhal, Phisalix).

Zu Seite 1073. Dem Quecksilbersalicylat kommt nach Dimroth die Formel $C^6H^3\begin{matrix}CO.O\\OH\\Hg\end{matrix}\begin{matrix}(1)\\(2)\\(3)\end{matrix}$ zu, dem Hydrargyrol, dem Quecksilbersalz der Paraphenolsulfosäure (s. S. 990), die Formel $C^6H^3\begin{matrix}OH\\Hg\\SO^2.O\end{matrix}\begin{matrix}(1)\\(2)\\(4)\end{matrix}$. Das Asterol ist ein Doppelsalz von Hydrargyrol mit Ammoniumtartrat.

Zu Seite 1107. Dem Indican der Indigofera- und Polygonumarten kommt im reinen Zustande die Formel $C^{14}H^{17}NO^6$ zu. Es bildet rhombische, in Wasser und Alkohol sehr leicht lösliche, bitter schmeckende Krystalle, die 3 Mol. H^2O enthalten. Linksdrehend. Es schmilzt wasserfrei bei 100 bis 102° C. Durch Salzsäure und durch Fermente wird es in Indoxyl: C^8H^7NO (s. S. 1115), und Glucose gespalten; der Sauerstoff der Luft führt dann weiter das Indoxyl in Indigo über (Hoogewerff, Ter Meulen):

$$C^{14}H^{17}NO^6 + H^2O = C^8H^7NO + C^6H^{12}O^6$$
$$2\,C^8H^7NO + O = C^{16}H^{10}N^2O^2 + 2\,H^2O.$$

Zu Seite 1135. Purgatin ist Diacetyl-Purpurin: $C^{14}H^5(O.C^2H^3O)^2OH\{O^2$. Orangefarbenes, krystallinisches Pulver, bei 175 bis 178° C. schmelzend; in Wasser ist es unlöslich, Alkalien lösen es mit violetter Farbe.

Zu Seite 1192. Apfelsinenschalenöl enthält auch geringe Mengen von Decylaldehyd: $C^{10}H^{20}O$, + Linalool, + Terpineol, Nonylalkohol und Caprylsäureäther (Schimmel u. Comp.).

Zu Seite 1193. Im Mandarinenöl kommt etwa 1 Proc. Methylanthranilsäure-Methyläther: $C^6H^4\begin{matrix}NH.CH^3\\CO.OCH^3\end{matrix}$, eine stark blau fluorescirende, bei 19° C. schmelzende Verbindung, vor (Walbaum).

Zu Seite 1201. Calmusöl. Die hochsiedenden Antheile enthalten ein in glänzenden, bei 165 bis 166° C. schmelzenden Blättchen krystallisirendes Stearopten: $C^{15}H^{26}O^2$ (v. Soden, Rojahn), sowie Asaron (s. S. 1655) — Thoms —.

Zu Seite 1203. Im Ingweröl kommt nach v. Soden und Rojahn Zingiberen: $C^{15}H^{24}$, vor. Dasselbe ist ein fast geruchloses, bei 269 bis 270° C. siedendes Oel von 0,872 specif. Gewicht bei 15° C. Linksdrehend.

Zu Seite 1230. Deutsches Rosenöl enthält auch geringe Menge von Normal-Nonylaldehyd: $C^9H^{18}O$, vom Siedepunkt 80 bis 82° C. bei 13 mm Druck, und von —Linalool (Walbaum, Stephan).

Zu Seite 1234. Im Rautenöl finden sich neben Methyl-Nonylketon auch etwa 5 Proc. Methyl-Heptylketon: $CH^3—CO—C^7H^{15}$, vom Siedepunkt 85 bis 90° C. bei 7 mm Druck (Thoms).

Zu Seite 1240. Galgantöl enthält ausser Cineol noch 25 Proc. Eugenol (Horst).

Jura-Terpentin von *Picea vulgaris* enthält 2 bis 3 Proc. amorpher Picea-Pimarinsäure, in Ammoniumcarbonat löslich; 1,5 bis 2 Proc. krystallinischer, bei 144 bis 145° C. schmelzender Picea-Pimarsäure: $C^{20}H^{30}O^2$; 48 bis 50 Proc. amorpher α- und β-Picea-Pimarolsäure: $C^{25}H^{44}O^2$, in Natriumcarbonat löslich; 22 bis 33 Proc. ätherisches Oel; 10 bis 12 Proc. amorphes Resen; Spuren von Bitterstoff, Bernsteinsäure etc. Zu Seite 1258.

Bordeaux-Terpentin von *Pinus pinaster* enthält 6 bis 7 Proc. amorpher Pimarinsäure: $C^{14}H^{22}O^2$, in Ammoniumcarbonat löslich; 8 bis 10 Proc. krystallisirbarer, bei 145° C. schmelzender Pimarsäure: $C^{20}H^{30}O^2$; 48 bis 50 Proc. amorpher α- und β-Pimarolsäure: $C^{18}H^{26}O^2$, in Natriumcarbonat löslich; 28 bis 29 Proc. ätherisches Oel; 5 bis 6 Proc. Resen; Spuren von Bitterstoff, Bernsteinsäure etc. (Tschirch, Brüning).

Aus Paracopaivabalsam isolirte E. Keto eine in Ammoniumcarbonatlösung übergehende Säure $C^{20}H^{32}O^3$, welche in quadratischen, bei 145 bis 148° C. schmelzenden Blättchen krystallisirt, sowie eine zugespitzte, bei 111 bis 112° C. schmelzende, in Ammoniumcarbonat unlösliche Nadeln bildende Säure. Zu Seite 1259.

Aus Maracaibobalsam gewann E. Keto eine in zugespitzten Prismen krystallisirende, bei 89 bis 90° C. schmelzende Substanz $C^{11}H^{16}O^2$ (aus dem Bodensatze), sowie die in hexagonalen Pyramiden oder Blättchen krystallisirende, bei 128 bis 129° C. schmelzende Illurinsäure: $C^{20}H^{28}O^3$. Copaivasäure und Metacopaivasäure konnte Keto nicht auffinden.

Das Harz von *Pinus silvestris* aus Finland enthält 1,5 Proc. Silveolsäure: $C^{14}H^{20}O^2$, in quadratischen, bei 138° C. schmelzenden Blättchen krystallisirend; 58 bis 60 Proc. amorpher α-Silvinolsäure: $C^{15}H^{26}O^2$ und β-Silvinolsäure: $C^{14}H^{24}O^2$; 15 Proc. ätherisches Oel; 20 bis 21 Proc. amorphes Silvoresen und Spuren von Bitterstoff, Bernsteinsäure etc. (Tschirch, Niederstadt). Zu Seite 1268.

Kauri-Busch-Copal von *Dammara australis* enthält 1,5 Proc. krystallinischer, bei 192° C. schmelzender Kaurinsäure: $C^{10}H^{16}O^2$, in Ammoniumcarbonat löslich; 48 bis 50 Proc. amorpher α- und β-Kaurolsäure: $C^{12}H^{20}O^2$, in Natriumcarbonat löslich; 20 bis 22 Proc. Kaurinolsäure: $C^{17}H^{34}O^2$, und Kauronolsäure: $C^{12}H^{24}O^2$, beide amorph und in Kalilauge löslich; 12,5 Proc. ätherisches Oel; 12,2 Proc. amorphes Kauroresen und 0,5 bis 1 Proc. Bitterstoff (Tschirch, Niederstadt). Zu Seite 1275.

Jalapenharz. Purginsäure ist nach N. Kromer nur ein Gemisch aus Oxyvaleriansäure: $CH^3—CH(OH)—CH(CH^3)—CO.OH$, und dessen Anhydrid. Diese nicht krystallisirbare Oxyvaleriansäure ist die Quelle der bei der Einwirkung von Barythydrat auf Convolvulin und Jalapin auftretenden Methylcrotonsäure und Methyl-Aethyl-Essigsäure (N. Kromer). Zu Seite 1279.

Das Terpen des Galbanumharzes ist + Pinen (Thoms). Zu Seite 1284.

Lobarsäure, Usnetinsäure und Stereocaulsäure sind identisch. Schmelzpunkt 192° C. (W. Zopf). Zu Seite 1321.

In Tabak sind, ausser Nicotin: $C^{10}H^{14}N^2$, noch enthalten: Nicotimin: $C^{10}H^{14}N^2$, Nicoteïn: $C^{10}H^{12}O^2$, und Nicotellin: $C^{10}H^8N^2$. 10 kg concentrirter Tabakslaugen enthalten etwa 1000 g Nicotin, 20 g Nicoteïn, 5 g Nicotimin und 1 g Nicotellin. Zu Seite 1380.

Das Nicoteïn ist eine farblose, bei 266 bis 267° C. siedende, giftig wirkende Flüssigkeit, im Geruch an Petersilie und Pyrrol erinnernd. Linksdrehend. Specif. Gewicht 1,0778. Bei der Oxydation mit Salpetersäure liefert es Nicotinsäure.

Das Nicotimin ist eine farblose, bei 250 bis 255° C. siedende Flüssigkeit. Das Nicotellin bildet farblose, bei 147 bis 148° C. schmelzende Nadeln von neutraler Reaction (Pictet, Rotschy).

Von dem in den Cigarren enthaltenen gesammten Nicotin bleiben nach J. Habermann 3,6 Proc. in den abgeschnittenen Spitzen, 36,2 Proc. restiren bei intermittirendem Rauchen in den unverrauchten Enden, während 16,3 Proc. in den angesaugten Rauch übergehen und 44 Proc. in dem nicht angesaugten Rauche verbleiben, bezw. beim Rauchen zerstört werden.

Zu Seite 1447. Tropidin: $C^8H^{13}N$, ist von Willstätter durch synthetischen Aufbau aus dem Suberon: $C^6H^{10}:CO$ (s. S. 489), bezw. dem daraus darstellbaren Cyklohepten: C^7H^{12}, erhalten worden.

Zu Seite 1462. Atropinsulfat. Bei der Ammoniakprobe versetze man 10 ccm Atropinsulfatlösung (1 : 60) mit 4 ccm Ammoniak von 10 Proc.

Zu Seite 1465. Cytisin wird durch H^2O^2 in Oxycytisin: $C^{11}H^{14}N^2O^2$, verwandelt; farblose, bei 223 bis 226° C. schmelzende Krystalle von neutraler Reaction, mit Säuren jedoch Salze liefernd. Durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure auf 225° wird das Cytisin, unter Abspaltung von Ammoniak, zu der Verbindung $C^{11}H^{11}NO$ reducirt; farblose, bei 187° C. schmelzende Nadeln von schwach basischem Charakter (Freund).

Zu Seite 1479. Ecgonin: $C^9H^{15}NO^3 + H^2O$, geht durch vorsichtige Oxydation mit Chromsäure in Tropinon: $C^8H^{13}NO$ (s. S. 1448), über. Letzteres wird in ätherischer Lösung durch Einwirkung von Natrium und CO^2 in tropinoncarbonsaures Natrium: $C^8H^{12}NO—CO.ONa$, und dieses durch Reduction mit Natriumamalgam in schwach salzsaurer Lösung in Rechts-Ecgonin und in die damit isomere Pseudotropincarbonsäure: $C^9H^{15}NO^3 + 3H^2O$, welche in sechsseitigen, monoklinen Tafeln krystallisirt, die wasserfrei bei 201 bis 202° C. schmelzen, verwandelt (Willstätter).

Zu Seite 1495. Brommorphin: $C^{17}H^{18}BrNO^2$, welches durch Einwirkung von PBr^3 auf Morphin entsteht, wird beim Kochen mit Wasser in Isomorphin: $C^{17}H^{19}NO^3$, eine Base, die nicht narkotisch wirkt, verwandelt (Schryver, Lees).

Zu Seite 1516. Thebenin liefert bei der Destillation mit Zinkstaub Pyren: $C^{16}H^{10}$ (s. S. 1138), und das in Blättchen oder Nadeln krystallisirende Thebenidin: $C^{15}H^9N$; Schmelzpunkt 144 bis 148° C. (Vongerichten).

Zu Seite 1631. Dem Natalaloin kommt nach Tschirch und Klaveness die Formel $C^{16}H^{18}O^7$ oder $C^{15}H^{10}O(OH)^5(O.CH^3)$ zu. Das Ugandaaloin: $C^{16}H^{16}O^7$ oder $C^{15}H^{11}O^4(OH)^2(O.CH^3)$, ist identisch mit dem Capaloin (*T.* und *K.*). Es krystallisirt aus Alkohol in gelben, doppeltbrechenden Prismen, die bei 138 bis 139° C. schmelzen. Es löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Aceton. Es giebt nicht die Klunge'sche Reaction (s. S. 1292), auch nicht mit Kupfersulfat und Cyanwasserstoff. Dagegen liefert es die Schonteten'sche Aloinreaction: Sättigt man Aloinlösung mit Borax, so tritt nach 20 bis 25 Minuten eine intensiv grüne Fluorescenz auf. Natalaloin giebt diese Reaction nicht. Bei der Oxydation mit Salpetersäure liefert das Ugandaaloin Chrysaminsäure, Pikrinsäure und Oxalsäure (*T.* und *K.*).

Zu Seite 1656. Kämpferol: $C^{15}H^{10}O^6$, entsteht aus Kämpferid beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure; feine, gelbe, bei 271° C. schmelzende Nadeln. Kämpferol soll nach Perkin auch als Spaltungsproduct des Robinins und eines in den Blüthen von *Delphinium consolida* enthaltenen Glycosides auftreten.

Alpinin ist nach Testoni nur ein Gemisch aus Kämpferid (Camphorid) und Galangin. Dagegen enthält die Galangawurzel noch Galangin-Methyläther: $C^{15}H^9O^4 \cdot OCH^3$, welcher aus Methylalkohol in hellgelben, gegen 300° C. schmelzenden Tafeln krystallisirt.

Plumierid ist nach Franchimont identisch mit Agoniadin, beiden Glycosiden soll die Formel $C^{21}H^{26}O^{12}$ zukommen. Zu Seite 1665.

Piscidin besteht nach Freer und Clover aus einem Gemisch zweier Verbindungen: $C^{21}H^{16}O^5(O.CH^3)^2$, farblose, bei 201° C. schmelzende, lichtbrechende Prismen bildend, und $C^{20}H^{12}O^4(O.CH^3)^2$, in gelben, bei 216° C. schmelzenden Nadeln krystallisirend. Der wässerige Auszug der Wurzelrinde von *Piscidia Erythrina* enthält das Calciumsalz der zweibasischen Piscidinsäure: $C^{11}H^{12}O^7$. Die Piscidinsäure bildet farblose, bei 182 bis 185° C. schmelzende, fedrige Krystalle. Zu Seite 1673.

Robinin entspricht im lufttrockenen Zustande der Formel $C^{33}H^{40}O^{19} + 8H^2O$; bei der Hydrolyse liefert es Rhamnose: $C^6H^{12}O^5$, Galactose: $C^6H^{12}O^6$, und Robigenin, einen anscheinend mit dem Rhamnolutin (siehe S. 1733) identischen Farbstoff $C^{15}H^{10}O^6$ (E. Schmidt, Waljaschko): Zu Seite 1719.

$$C^{33}H^{40}O^{19} + 3H^2O = C^{15}H^{10}O^6 + 2C^6H^{12}O^5 + C^6H^{12}O^6.$$

Scutellarin: $C^{21}H^{20}O^{12}$, findet sich in den Blättern und Blüthen von Scutellariaarten. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure liefert es Scutellareïn: $C^{15}H^{10}O^6$, ein Flavonderivat, welches durch Kalilauge in Phloroglucin und Para-Oxybenzoësäure gespalten wird (Goldschmiedt, Molisch). Zu Seite 1727.

Phyllocyanin lässt sich durch Reduction mit Jodwasserstoffsäure, ebenso wie Hämatoporphyrin (s. S. 1829), in Hämopyrrol: $C^8H^{13}N$, ein Derivat des Pyrrols, verwandeln. Es steht somit der Blutfarbstoff zum Blattfarbstoff (Chlorophyll) in naher Beziehung (Nencki, Marchlewski). Zu Seite 1747.

Eieralbumin liefert bei der Oxydation mit Ammoniumpersulfat im Mittel 5 Proc. Harnstoff (Hugounenq). Zu Seite 1779.

Caseïn liefert bei anhaltendem Kochen mit Salzsäure, ausser den auf S. 1775 angegebenen Verbindungen, Amidovaleriansäure, in salzsaurer Lösung rechtsdrehend, linksdrehende α-Pyrrolidincarbonäure: $C^4H^7(CO.OH).NH$, bei 203 bis 206° C. schmelzend, Phenylalanin (s. S. 1057), und zwar in linksdrehender und in racemischer Form, sowie wahrscheinlich auch Glycocoll und Alanin (E. Fischer). Zu Seite 1790.

Thymin: $C^5H^6N^2O^2$ oder $CO<\begin{matrix}NH-CO\\NH-CH\end{matrix}>C.CH^3$ (E. Fischer), wird synthetisch erhalten, indem man Hydrothymin, $C^5H^8N^2O^2$, in Monobromhydrothymin verwandelt und aus letzterem HBr durch Erwärmen mit Natronlauge abspaltet. Das Hydrothymin entsteht beim Erhitzen von Harnstoff mit Methacrylsäure. Zu Seite 1798.

Fibroin (100 Thle.) liefert beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure 10 Thle. l-Tyrosin, 21 Thle. r-Alanin, 36 Thle. Glycocoll, sowie 1 bis 1,5 Thle. l-Leucin und Phenylalanin (E. Fischer, A. Skita). Zu Seite 1802.

Sprengstoffe. Ballistit: Sprenggelatine (siehe S. 603); Ammonit, Favier's Sprengstoff: 91,5 Thle. Ammoniumnitrat, 8,5 Thle. Nitronaphtalin; Romit: Ammoniumnitrat, Ammoniumcarbonat, Naphtalin, Paraffin; Sekurit: 37 Thle. Ammoniumnitrat, 34 Thle. Kaliumnitrat, 29 Thle. Nitrobenzol; Dahmenit: 91,3 Thle. Ammoniumnitrat, 6,5 Thle. Naphtalin, 2 2 Thle. Kaliumdichromat.

ALPHABETISCHES SACHREGISTER

BEARBEITET VON

DR. J. GADAMER.

A.

Abbau, synthetischer 68.
Abel'scher Petroleumprüfer 105.
Abieninsäure 1258.
Abiessamenöl 677.
Abietinolsäure 1258.
Abietinsäure 1271.
— anhydr. 1270.
Abietit 1677.
Abietolsäure 1258.
Abietoresen 1258.
Abietsäure 1271.
Abrastol 1126.
— Nachweis im Wein 1126.
Abrichtelauge 447.
Abrin 1807.
Abrotanin 1613.
Absynthiin 1666.
Absynthöl 1229.
Absynthol 1226.
Acaroidharz 1273.
Acenaphten 1128.
Acenaphtylen 1129.
Acetal 316.
Acetaldehyd 313, 1870.
Acetaldoxim 316.
Acetale 266.
Acetamid 589.
Acetamido-Methylsalicylsäure 1075.
Acetanilid 957.
— Nachw. im Harn 958.
Acetanisidin 988.
Acetate 373.
Acetbromanilid 957.
Aceteichenholzgerbsäure 1312.
Acetessigäther 615.
— alkylierte 615.
— dialkylierte 616.
— -Synthesen 615.
Acetessigsäure 614.
Aceteugenol 1214.
Acetguanamin 789.
Acetine 275.
Acetnitroanilid 957.
Acetochlorhydrose 885.
Acetol 337, 885.
Aceton 335, 1870.
— Nachweis im Harn 338.
— — im Methylalkohol 193.
Acetone 332.
Acetonbasen 334, 337.
Aceton-Berberin 1437.
Acetonchlorid 337.
Acetonchloroform 337.
Acetondicarbonsäure 567. 571.
Acetondiessigsäure 480.
Acetondioxalsäure 703.
Acetonitril 742, 1870.
Acetonsäure 514.
Acetonylaceton 339, 617.
Acetophenon 1037.
— -Phenetidin 1037.
Acetopiperon 1649.
Acetoxim 337.
Acetoxime 335,
Acetphenetidin 986.
Acetsalicylsäure-Eugenol 1214.
Acettoluidid 960.
Acetum 363.
— conc. 361.
— crud. 363.
— dest. 369.
— glaciale 354.
— plumbi 385.
— purum 369.
— pyrolignos. 369, 371.
— saturni 385.
— vini 363.
Acetylaceton 339.
Acetylaloine 1630.
Acetylamidobenzoësäure 1356.
Acetylamidosalol 1076.
Acetylapoaconitin 1424.
Acetylapopseudoaconitin 1428.
Acetyl-benzoyl-aconin 1423.
Acetylbromid 586.
Acetylcarbonsäure 537.
Acetylchlorid 586.
Acetylcodeïn 1513.
Acetylcyanid 586.
Acetylessigäther 615.
Acetylessigsäure 614.
— Nachw. im Harn 614.
Acetyleugenol 1034.
Acetylglycose 885.
Acetylguajacol 1046.
Acetylhydrür 313.
Acetyljodid 586.
Acetyllactucerol 1296.
Acetylmethyldioxyphenanthren 1513.
Acetylmorphin 1498.
Acetyloxyphenylurethan 990.
Acetylphenetidin 986.
Acetylphenylhydrazin 966.
Acetylpropionsäure 911.
Acetylpyrogallol 1019.
Acetylquercetin 1718.
Acetylsalicylsäure 1078.
Acetyltannin 1094.
Acetyltrihydrat 357.
Acetylveratroylpseudoaconin 1428.
Acetylzahl d. Fette 636.
Acetylen 139, 140.
— calcium 141.
— dibromid 141.
— dichlorid 172.
— dicarbons. 701.
— dijodid 141.
— Kalium 141.

Acetylenkupfer 141.
— Natrium 141.
— Quecksilber 689.
— Silber 141.
— tetrabromid 141.
Acetylene 137, 139.
— eigentliche 138.
Achilleasäure 1677.
Achilleïn 1677.
Achroodextrin 846, 873.
Acidalbumin 1793.
Acidalbuminate 1774.
Acidbutyrometrie 1841.
Acidcaseïn 1790.
Acidcellulose 830.
Acidität d. Harns 810.
Acidonitrile 741.
Acidum aceticum conc. 354.
— — dilut. 361.
— — technic. 363.
— benzoicum 1040.
— — artific. 1043.
— — cryst. 1042.
— — ex urina 1042.
— — sublimat 1041.
— borussicum 724.
— butyric. 417.
— camphoricum 1245.
— carbolicum 971.
— — liquefact. 977.
— chloracetic. 405.
— chrysophanic. 1135.
— cinnamylic. 1099.
— citricum 566.
— filicicum 1634.
— formicar. 346.
— formicic. 346.
— — offic. 349.
— gallicum 1085.
— hydrocyanic. 724.
— lacticum 499.
— malicum 523.
— monochloracetic. 405.
— nitric. dulcific. 597.
— oleïnicum 697.
— — crud. 698.
— oxalicum 466.
— paratartaric. 560.
— phenylo-boricum 982.
— phenylicum 971.
— picrinicum 983.
— picronitricum 983.
— pyrogallic. 1017.
— saccharinum 466.
— salicylicum 1063.
— — cryst. 1064.
— — dialysat. 1064.
— — praecip. 1067.
— — sublimat. 1064.
— salicylos. 1031.
— sozojodolic. 993.
— spiricum 1063.
Acidum succinic. 477.
— sulfo-tumenolic. 124.
— tannicum 1088.
— — cryst. 1090.
— — levissim. 1090.
— tartaric. 534.
— thymicum 998.
— trichloracetic. 409.
— uricum 792.
— uvicum 560.
— valerianic. 423.
— — e radice p. 424.
— — ex alcoholo p. 425.
— zooticum 724.
Acidylnitrile 741.
Acolyctin 1430.
Aconellin 1426.
Aconin 1423.
Aconitin 1422.
— Best. 1424.
— deutsches 1424.
— Duquesnel 1426.
— englisches 1429.
— französisches 1426.
— Hottot 1426.
— Liégeois 1426.
— Morson 1429.
— Nachweis 1426.
— Salze d. 1424.
Aconitoxalsäureäther 569.
— säure 568.
—, Pseudo- 568.
Aconitumbasen 1421.
Acoretin 1682.
Acorin 1681.
Acraconitin 1427.
Acridin 1358.
Acridinsäure 1345.
Acrit 285.
Acroleïn 275, **691.**
— Chlorwasserst. 692.
Acrylalkohol 689.
Acrylsäure 694.
Acrylsäurereihe 692.
Acrylverbind. 687.
Activität, optische 53.
Actol 512.
Adansonin 1677.
Addition 49.
Adenin 801.
Adeps suillus 647.
— lanae 680.
Adipimalsäure 529.
Adipinketon 488.
Adipinsäure 488.
Adipinsäurealdehyd 331.
Adonidin 1682.
Adonin 1682.
Adonit 281.
Aepfelöl 619.
Aepfelsäure 523.
— Erk. 526.
— Links- 523.
Aepfelsäure, Rechts- 528.
— Salze 526.
— opt. inact. 528.
Aepfelsäure-Aethyläther 687.
— Reihe 521.
— Triäthyläther 687.
Aepfelsäuren 523.
Aerugo 400.
— cryst. 398.
Aescigenin 1685.
Aescinsäure 1685.
Aescioxalsäure 1683.
Aescorceïn 1684.
Aescorcin 1683.
Aesculetin 1683.
— hydrat 1685.
— säure 1683.
Aesculin 1682.
— säure 1682.
Aesthesin 1799.
Aethal 264.
Aethan 95.
Aethenyltricarbons. 490.
Aethenyltrichlorid 173.
Aether 293.
— gemischte 293.
— einfache 293.
— zusammenges. 591.
— — aromat. 1096.
— anorg. Säuren 592.
— organ. Säuren 608.
Aether (s. Aethyläther) 295.
— aceticus 611.
— amylico-acet. 617.
— — nitros. 600.
— anaesthet. v. Aran 173.
— — v. Mialhe 173.
— — v. Wiggers 173.
— bromatus 174.
— butyricus 618.
— cocinicus 620.
— cocoinus 620.
— formicic. 610.
— hydrobrom. 174.
— hydrochlor. 168.
— hydrojodic. 176.
— muriatic. 168.
— Petroleï 100.
— sulfuric. 295.
— valerianic. 619.
Aetherische Oele 1158.
— — Best. 1162, 1163.
— — patentirte 1160.
— — Prüfung 1163.
— — terpenfreie 1160.
Aethersäuren 591.
— aromat. 1096.
Aetherschwefelsäuren 594.
Aetherschweftigs. 593.
Aetherin 30, 131, **296.**
— theorie 30.

Aetherol 131, 296.
Aetherweingeist 300.
Aetherzahl des Wachses 625.
Aethin 89.
Aethionsäure 201, 299.
— anhydr. 131.
Aethoxyantipyrin 1354.
Aethoxyacetylamidochinolin 1346.
Aethoxycoffeïn 1597.
Aethyl 27.
— acetat 611.
— acetylen 139, 141.
— äsculetin 1684.
— äther 295.
— — absoluter 298.
— — officin. 300.
— — prüfer 300.
— aldehyd 313.
— alkohol 193.
— — absoluter 199.
— — Best. 204.
— — denaturirter 216.
— — Gehaltstab. 205, 209 ff.
— — Handelss. 214.
— — Nachweis 203.
— — Prüfung 215.
— — Tab. z. Verdünn. 215, 221.
— — amtliche Tabellen 210 ff.
— — wasserfreier 199.
— amin 709.
— anilin 956.
— benzoësäuren 1057.
— benzol 943.
— bernsteins. 489.
— bromid 174.
— butyrat 618.
— carbinol 257.
— carbonsäure 414.
— carbylamin 745.
— chinovosid 1693.
— chlorid 168.
— codeïn 1513.
— codeïnhydr. 1512.
— coniin 1377.
— crotonsäure 696.
— cumarin 1104.
— cyanür 743.
— dimethylbenzol 944.
— eosin 1155.
— eugenol 1214.
— glucosid 885.
— glycolsäure 407, 686.
— hydrochinone 1011.
— hydrazin 716.
— hydrür 91.
— isocyanür 745.
— jodid 176.
— jodür 176.
Aethylkohlens. Natrium 202.
— malonsäure 487.
— mercaptan 291.
— methylcarbinol 258.
— methylenamin 309.
— morphin 1515.
— oxalsäure 686.
— oxyantipyrin 1354.
— oxytetrahydrochinolin 1346.
— oxythiokohlens. 607.
— — kalium 607.
— phenacetin 988.
— phenol 997.
— phenyläther 981.
— piperidin 1484.
— piperylalkin 1379.
— pulvinsäure 1320.
— pyridine 1334.
— pyridylketon 1372.
— quercetin 1718.
— salicylaldehyd 1032.
— schwefelsäure 595.
— — Salze 595.
— senföl 767.
— sulfid 302.
— sulfonsäure 291, 593.
— tartronsäure 529.
— theobromin 1599.
— unterschwefligs. Natrium 292.
— urethan 777.
— valerianat 619.
— vanillin 1036.
— wasserstoff 95.
Aethylen 128, 129.
— (Radical) 169.
— bernsteins. 477.
— bromhydrin 131.
— bromid 175.
— bromür 175.
— chlorhydrin 131, 270.
— chlorid 170.
— chlorür 170.
— cyanid 744.
— diamin 713.
— dichlorid 170.
— glycol 131, 269.
— jodid 176.
— milchsäure 513.
— naphtalin 1128.
— nitrat 131.
— nitrit 131.
— oxyd 269.
— platinchlorür 131.
— reihe 124.
Aethylenum bichlor. 170.
— chlorat 170.
Aethylenyl 89.
Aethyliden 169.
— bernsteins. 486.
— bromid 141, 175.
Aethylidenchlorid 168.
— cyanhydrin 315.
— diäthyläther 316.
— dimethyläther 317.
— jodid 141, 176.
— milchsäuren 499.
— — active 512, 513.
— — inact. 499.
— — äthyläther 686.
— oxychlorür 315.
— oxyd 313.
— propions. 696.
— urethan 778.
Aethylidenum bichlor. 168.
— chlorat 168.
Aethylum bromat. 174.
— chlorat 168.
— jodat 176.
Agar-Agar 872.
Agaricin 531, 1672.
Agaricinsäure 531, 1672.
Agaricol 1672.
Agaricoresin 1672.
Agaricusharz 1672.
Agarythrin 1614.
Agathin 1032.
Agavose 928.
Agglutinine 1808.
Agoniadin 1665, 1876.
Agrostemmasaponin 1725.
Agrostemmin 1614.
Agtstein 1288.
Ahlkirschenwasser 731.
Airol 1088.
Ajakol 1006.
Akazga 1405.
Akazgin 1405.
Akrose 878.
Akrosazon 878.
Alakreatin 787.
Alakreatinin 789.
Alangin 1614.
Alanguilan 1228.
Alanin 415, 417, 1871.
— Quecksilber 415.
Alantcampher 1654.
Alantin 864.
Alantlacton 1654.
Alantsäure 1654.
— anhydr. 1654.
Alantöl 1206.
Alantol 1654.
— säure 1654.
Alantwurzelöl 1206.
Alaungerberei 1307.
Albacin 1797.
Alban 1303.
Albaspidin 1635.
Alben 1303.
Albocarbon 1122.
Albopannin 1637.
Albumen ovi exs. 1779.

Albumen jodatum 1784.
— peptonat. 1818.
Albuminate 1779.
Albumine 1778.
— Nachweis im Harn 1785.
— Bestimmung im Harn 1786.
— Bestimmung in der Milch 1837.
Albuminoide 1800, 1854.
Albuminpeptonhydrochlorid 1779.
Albuminstoffe 1772.
Albumoide 1800.
Albumose 1788.
— Best. 1820.
Alcohol s. Alkohol.
Aldehyd 313.
— aceton 337.
— alkohole 332.
— ammoniak 316.
— ammoniake 305.
— collidin 1334.
— condensationen 306, 316.
— säuren 516.
— grün 1145.
— gruppe 304.
— — Nachweis 66.
— harze 307, 316.
— schweflige Säure, Best. in Wein 238.
— schwefligs. Salze 305.
Aldehyde 303.
— aromat. 1023.
— einfache 303.
— Doppel- 331, 1024.
Aldehydin 316, 1334.
Aldehydo-Guajacolcarbonsäure 1034.
Aldol 315, 332.
Aldosen 880.
Aldoxime 306.
Aleuritinsäure 1277.
Aleuron 1795.
Aleuronatmehl 863.
Alexandria 1144.
Algarobillagerbsäure 1095.
Aliphatische Reihe 340.
— Verbindungen 89.
Alizarin 1131.
— blau 1133.
— gelb C 1019.
— grün 1157.
— indigblau 1157.
— orange 1133.
Alkachlorophyll 1747.
Alkalialbuminat 1774.
— blau 1145.
— — D 1145.
Alkaloide 1358.
— Best. 1369.
Alkaloide, Nachw. 1364.
— perbromide 1362.
— perjodide 1362.
— reagentien, allg. 1361, 1368.
— sauerstofffreie 1360, 1371.
— sauerstoffhaltige 1360, 1387.
— Uebers. d. React. 1370.
Alkannagrün 1737.
— roth 1737.
Alkannin 1737.
— käufl. 1737.
Alkaptonharn 1085.
Alkarsin 358.
Alkeïne 1379.
Alkene 124.
Alkine 89, 1379.
Alkohol (s. Aethylalkohol) 193, 214.
— absolutus 199.
— — ver. 199, 214.
— — venal. 214.
— aceti 335.
— aethylicus 193.
— amylicus 260.
— dehydrogenat. 303.
— denaturirter 216.
— methylic. 187.
— ligni 187.
— Tabelle (Windisch) 226.
— vini 193, 214.
Alkoholate 201.
Alkohole 177.
— aromat. 1021.
— Atomigk. d. 178.
— dreiatomige 270.
— einatomige 178.
— fünfatomige 281.
— homologe Reihe 186.
— Iso- 182.
— nomale 182.
— primäre 179.
— Pseudo- 182.
— sechsatomige 283.
— secundäre 180.
— siebenatomige 287.
— tertiäre 181.
— Uebersicht 286.
— vieratomige 279.
— zweiatomige 266.
Alkoholhydroxyl 492.
Alkoholische Getränke 217.
Alkoholometer 207.
Alkoholometrie 204.
Alkoholphenole 1022.
Alkoholradicale 177.
Alkoholsäuren 492.
— aromat. 1062.
— Atomigk. d. 492.
— Basicität d. 492.
Alkophyrreaction 1816.
Alkornin 1677.
Alkyl 89.
— amide 706.
— amine 706.
— arsoniumhydroxyde 710.
— — jodide 710.
— benzole 941.
— carbonsäuren 340.
— cyanide 741.
— hydroxylamin 597.
— isocyanide 744.
— kohlensäuren 606.
— pentamethylen 144.
— phenole 981.
— phosphinoxyde 710.
— phosphinsäuren 710.
— phosphoniumhydroxyde 710.
— phosphoniumjodide 709.
— phosphosäuren 710.
— polysulfide 303.
— rhodanide 764.
— schwefelsäuren 594.
— stiboniumhydroxyde 710.
— — jodide 710.
— sulfosäuren 593.
— tartronsäuren 497.
— thiocarbamins. 765.
Alkylate 178.
Alkylen 89.
Alkylenoxyde 269.
Alkylenate 178.
Alkylene 124, 127.
Allamoin 797.
— säure 797.
Allantoxans. 797.
Allantursäure 797.
Allen 139, 141.
Allihn'scheZuckerbest. 895.
Allingit 1290.
Allitursäure 795.
Allocinchonin 1567.
Alloisomerie 53.
Allophansäure 784.
— äthyläther 784.
— amid 784.
Alloschleimsäure 565.
Alloxan 795.
— säure 795.
Alloxantin 795.
Alloxurbasen 803.
Allozimmtsäure 1102.
Allyl 689.
— äther 691.
— alkohol 689.
— amin 709.
— benzol 1097.
— bernsteinsäure 570.
— bromid 690.

Allylchlorid 690.
— cyanamid 772.
— cyanid 744.
— essigsäure 696.
— jodid 690.
— malonsäure 570.
— mercaptan 276.
— oxythiocarbamins. Aethyl 771.
— phenol 1216.
— pyridin 1372.
— schwefelharnstoff 771.
— schwefelsäure 770.
— senföl 769.
— verbind. 689.
Allylen 139, 141.
Alochrysin 1630.
Aloë 1291.
— Emodin 1630.
— Nachw. 1293, 1622, **1631.**
Aloëbitter 1292.
Aloëholzöl 1233.
Aloëresinotannol 1292.
Aloëtin 1292.
Aloëtinsäure 1292.
Aloine 1629, 1876.
Aloinformol 1632.
Aloinreaction 1292, 1876.
Aloisol 1292.
Alonigrin 1630.
Alorcinsäure 1292.
Aloxanthin 1630.
Alpha-Verbind. s. d. Verb. selbst.
Alpha-Phenylpropionsäure 1057.
— -Toluyls. 1056.
— -Xylylsäuren 1057.
Alphol 1077.
Alpinin 1657, 1876.
Alstonamin 1407.
Alstonidin 1407.
Alstonin 1407.
Althaeïn 485.
Alt-Violett 1144.
Alumin acet. tart. 397.
Aluminium borico-formicic. 1093.
— borico-tannic. 1093.
— borico-tannico-tartar. 1093.
— borico-tartaric. 1093.
— gallat 1087.
— succinicum 484.
— tannico-tartaric. 1093.
Aluminiumtannat 1093.
Alumnol 1126.
Amalinsäure 1593.
Amanitin 710.
Amarantroth 1156.
Amarin 1026.
Amaryllin 1614.
Ambra 685.
— gelbe 1288.
— liquida 1268.
Ambraïn 685.
Ambrit 1291.
Ambroid 1289.
Ameisenäther 610.
Ameisensäure 346.
— Nachw. 349.
— offic. 349.
— Salze d. 351.
— wasserfrei 348.
Ameisensaurer Aethyläth. 610.
— Allyläther 322.
— Isoamyläther 611.
— Methyläther 313.
Ameisensäurealdehyd 308.
Ameisensäureanhydrid 591.
Ameisensäurehydrat 348.
Ameisensäurereihe 340.
Ameisenspiritus 351.
Ameisentinctur 351.
Amethystin 1399.
Amidazine 1150.
Amidbasen 704, **706.**
Amide 586.
Amidgruppe, Nachw. 66.
Amidglycocoll 413.
Amidine 586.
Amidoverbindungen siehe auch Verbind. selbst.
Amidoacetal 317.
Amidoacetaldehyd 317.
Amidoacetphenetidin 989.
Amidoäthyl-Piperonylsäure 1435.
Amidoanisol 1347.
Amidoantipyrin 1354.
Amidoazobenzol 965.
Amidoazoverbind. 963.
Amidobarbiturs. 795.
Amidobenzoësäuren 1044.
Amidobenzol 953.
Amidobernsteins. 484.
— amins. 485.
Amidobrenzweins. 487.
Amidocampher 1249.
Amidocaprons. 432.
Amidocoffeïn 1594.
Amidocrotonsäureäther 617.
Amidodextrose 886.
Amidodichlorpurin 802.
Amidodimethylanilin 961.
Amidodracyls. 1044.
Amidoessigs. 410.
Amidogruppe 410.
Amidoguanidin 785.
Amidoharnstoff 784.
Amidoisäthions. 1864.
Amidoisobernsteinsäure 486.
Amidoisobernsteinsäureamins. 486.
Amidoisocaprons. 433.
Amidokohlensäure 777.
Amidol 986.
Amidomalons. 476.
Amidomalonsäurenitril 720.
Amidomilchs. 503.
Amidomesitylene 961.
Amidometaoxybenzoësäuremethyläther 1078.
Amidonaphtalin 1123.
Amidonaphtoldisulfosäure 1124.
Amidonaphtolsulfos. 1127.
Amidooxindol 1115.
Amidoparaldimin 316.
Amidoparaoxybenzoësäuremethyläther 1079.
Amidophellandren 1205.
Amidophenetol 986.
Amidophenole 985.
Amidophenylessigs. 1080.
Amidophenylglyoxalsäure 1115.
Amidopropions. 415, 417, 1871.
Amidoprussidnatrium 758.
Amidopseudocumole 961.
Amidosäuren 496.
Amidosalicylsäure 1066.
Amidosalol 1076.
Amidostearins. 441.
Amidostrychnin 1389.
Amidothymol 1002.
Amidotoluole 960.
Amidouracil 792.
Amidovaleriansäure 421, 1485.
Amidovaleriansäurealdehyd 1484.
Amidoverb., aromat. 951.
Amidoxime 742.
Amidoxylole 960.
Amidozimmtsäuren 1101.
Aminbasen 704.
Amine 704, 951.
Aminsäuren 589.
Ammelid 763.
Ammelin 763.
Ammonchelidons. 703, 1332.
Ammoniakbasen 36, 704.
Ammoniakbest. im Harn 808.
Ammoniake, subst. 704.
Ammoniakgährung 256.
Ammoniakharz 1283.
Ammoniakseifen 458.
Ammoniakwasser 134, **137.**

Ammonit 1877.
Ammoniumbasen 706.
— quaternäre 706.
Ammoniummagnesiumphosphat im Harn 821.
Ammon. sulfoichthyolic. 122.
Ammoniumphenylat 980.
Ammoresinotannol 1283.
Ampelochroinsäuren 1772.
Ampère'sches Gesetz 17.
Amphikreatinin 1613.
Amphopepton 1816.
Amygdalin 725, **1685**.
— amorphes 1685.
Amygdalinamidoxim 1686.
Amygdalinsäure 1686.
Amygdalphenetidin 989.
Amygdonitrilglycosid 1686.
Amygdophenin 989.
Amylverb. s. a. Isoamylverb.
Amylacetat 617.
Amylalkohol 260.
— activer 261.
— inactiver 261.
— primärer 259.
— tertiärer 262.
Amylalkohole 259.
Amylan 866.
Amylate 844.
Amylcarbons. 431.
Amylchinolinjodür 1342.
Amylen 128, **132**.
— chloral 262, 1871.
— glycole 270.
— hydrat 262.
— nitrit 133.
Amylglycerin 279.
Amylin 229, **883**.
Amyljodide 177.
Amylium acetic. 617.
— nitros. 600.
Amylnaphtalin 1755.
Amylnitrit 600.
Amylodextrin 843, **845**, 873.
Amylogen 844.
Amyloid 829.
— pflanzliches 868.
Amyloide Subst. 1802.
Amylopsin 1813.
Amylose 843.
Amylum 842.
— marantae 851.
— oryzae 857.
— solani tub. 850.
— tritici 848.
Amylumschwefels. 845.
Amylvalerianat 619.
Amylxanthogens. Kali 608.
Amyrilen 1175, **1276**.
Amyrin 1276.
Amyrol 1236.
Anabsynthin 1667.
Anacardsäure 1670.
Anagyrin 1466.
Anagyrinoxyd 1467.
Analgen 1346.
Analgesin 1349.
Analyse organischer Verbindungen 4.
— — — qual. 5.
— — — quant. 7.
Anamirtin 1646.
Ananasäther 618.
Ananasessenz 619.
Anchietin 1615.
Anchoins. s. Azelaïns.
Anchusasäure 1737.
Anchusin 1737.
Andaquieswachs 627.
Andirin 1467, 1677.
Andromedotoxin 1613.
Anemonencampher 1661.
Anemonin 1661.
Anemoninsäure 1662.
Anemonöl 1662.
Anemonolsäure 1662.
Anemonsäure 1663.
Anethol 1208.
— bromid 1209.
— chinin 1561.
— nitrit 1208.
— sulfosäure 1208.
Angelicaöl 1237.
Angelicasäure 695.
Angelicasäuren 695.
Angelicin 1652.
Angelin 1467.
— Pedraharz 1467.
Angosturaalcal. 1579.
Angosturaöl 1240.
Angosturin 1580.
Anhalamin 1610.
Anhalin 1609.
Anhalonidin 1610.
Anhalonin 1609.
Anhydro-Derrid 1647.
— -Digitoxigenin 1641.
— ecgonin 1479.
— lupinin 1469.
— pachyrhizid 1647.
— strophantidinsäurelacton 1730.
— sulfaminbenzoës. 1051.
— timboin 1647.
Anil 953.
Anilide 956.
Anilidoessigsäure 959.
Anilin 953.
— Erk. 954.
— Salze d. 954.
— Umwandlungsproducte 955.
Anilinalkylsubstitutionspr. 955.
Anilinblau 1144.
Anilinbraun 1147.
Anilinfarben 1139.
— wasserlösliche 1148
Anilingelb 965.
Anilinöl 1139.
Anilinorange 1147.
Anilinpurple 1144.
Anilinroth 1142.
Anilinschwarz 1147.
Anilsäure **1066**, 1112.
Animalisiren d. Faser 1157.
Anime 1276.
Anisaldehyd 1032.
Anisalkohol 1023.
Aniscampher 1209.
Anisidin 1347.
Anisketon 1211.
Anisöl 1207.
Anisoin 1208.
Anisol 981.
Anissäure 1079.
— -Phenyläther 1079.
Anissaures Natrium 1079.
Annatto s. Orlean.
Annidalin 974.
Anodynin 1349.
Anol 1209.
Anthemen 127.
Anthemin 1229, 1615.
Anthemol 1229.
Anthochlor 1739.
Anthocyan 1739.
Anthocyanin 1739.
Anthokirrin 1772.
Antholeucin 1739.
Anthoxanthin 1739.
Anthracen 1129.
— carbonsäure 1135.
— dihydrür 1130.
— farbstoffe 1157.
— gruppe 1129.
— hexahydrür 1130.
— öl 939.
— sulfosäuren 1130.
Anthrachinolin 1356.
Anthrachinon 1130.
— sulfosäuren 1132.
Anthrachryson 1135.
Anthraflavins. 1134.
Anthragallol 1135.
Anthraglucosennin 1692.
Anthranilsäure **1044**, 1112.
Anthranilsäuremethyläther 1179, 1193.
Anthrapurpurin 1135.
Anthrarobin 1137.
Anthrarufin 1134.
Antialbumosen 1816.
Antiaretin 1664.
Antiarharz 1663.
Antiarigenin 1664.
Antiarin 1663.

Antiarol 1663.
Antiaronsäure 1664.
Antiarose 1664.
Antidiphtherin-Klebs 1810.
Antifebrin 957.
— Erkennung 958.
Antikol 958.
Antinervin 958.
Antinonnin 995.
Antinosin 1154.
Antipepton 1816.
Antipyrin 1349.
— Bestimmung 1352.
— Nachw. im Harn 1352.
Antipyridindibromid 1352.
Antipyrinum cum ferro 1353.
Antipyrin, mandelsaures 1352.
— resorcylsaures 1353.
— salicylsaures 1352.
Antipyrinchininvalerianat 1556.
Antirracrin 1677.
Antirrhin 1677, 1772.
Antirrhinsäure 1677.
Antisepsin 957.
Antispasmin 1528.
Antithermin 912.
Antitoxin 1811.
Antiweinsäure 559.
Anytol 997.
Apfelsinenschalenöl 1192, 1874.
Aphidenhonig 904.
Aphrodaescin 1685.
Apianol 1688.
Apigenin 1687.
Apigetrin 1687.
Apiin 1686.
Apiol 1211, **1687**.
Apiolaldehyd 1688.
Apiolsäure 1688.
Apion 1688.
Apoaconin 1423.
Apoaconitin 1424.
Apoatropin 1446.
— amorphes 1458.
Apochinamin 1573.
Apochinen 1540.
Apochinin 1539.
Apocinchen 1567.
Apocinchonin 1567.
Apocodeïn 1511.
Apocoffeïn 1593.
Apocyneenbasen 1405.
Apoharmin 1471.
Apokrensäure 1869.
Apolysin 989.
Apomorphin 1508.
— salzsaures 1509.
Aponarceïn 1528.
Apophyllensäure **1332**, 1524.
Apopseudaconitin 1428.
Aporetin 1677.
Aposorbinsäure 562.
Apotheobromin 1587.
Apovellosidin 1408.
Apovellosin 1408.
Apovellosol 1408.
Appert's Conservirung 252.
Apple-oil 619.
Apyrin 1615.
Aqua amygd. amar. 725.
— cerasor. 731.
— flor. aurant. 1194.
— Goulardi 386.
— lauro-cerasi 731.
— kreosoti 1014.
— picis 372.
— plumbi 386.
— pruni padi 731.
Aquavite 219.
Arabin 869.
Arabinose **281**, 282, 870.
Arabinosecarbonsäure 519.
Arabinsäure 869.
Arabisches Gummi 869.
Arabit 281.
Arabon 1804.
Arabonsäure 281, **517**.
Arachinsäure 441.
— Aethyläther 620.
Arachisöl 669.
— Nachweis 667.
Aräometrisch. Milchfettbest. 1841.
Aralietin 1734.
Araliin 1734.
Aran'scher Aether 173.
Ararobapulver 1136.
Arbutin 1688.
Arecaidin 1488.
Arecain 1488.
Arecanussbasen 1487.
Arecolin 1487.
Argemonin 1614.
Argentamin 1349.
Argentol 1349.
Arginin 789, 1872.
Argonin 1791.
Argyrescetin 1685.
Argyrescin 1685.
Aribin 1386.
Aricin 1574.
Aristidinsäure 1665.
Aristinsäure 1665.
Aristochinsäure 1665.
Aristol 1001.
Aristolin 1665.
Aristolsäure 1665.
Aristolochiagelb 1665, **1772**.
Aristolochiasäure 1665.
Aristolochin 1665.
Arnicaöl 1238.
Arnicin 1666.
Aromat. Verbind. 931.
Arope 240.
Arrac 217.
Arrowroot 851.
Arsendimethyl 710.
Arsenigsäure-Aether 606.
Arsenküpe 1108.
Arsensäure-Aether 606.
Arsine 710.
Artarin 1438.
Artemisin 1629.
Asa foetida 1284.
Asafoetidaöl 1242.
Asaprol 1126.
Asaresitannol 1284.
Asarin 1655.
Asaron 1655.
Asaronsäure 1655.
Asaronsäurealdehyd 1655.
Asarumcampher 1655.
Asarumöl 1240.
Asbolin 1013.
Asclepiadin 1664.
Asclepin 1664.
Asclepion 1664.
Aschenbest. im Biere 249.
— im Harn 808.
— in der Milch **1842**.
— im Weine 234.
Asebofuscin 1689.
Asebogenin 1689.
Asebopurpurin 1690.
Aseboquercetin 1689.
Asebotin 1689.
Asebotoxin 1689.
Asellin 652.
Asellinsäure 651.
Aseptinsäure 1069.
Aseptol 990.
Asimin 1614.
Asparacumsäure 484.
Asparagin **485**, 533.
— Quecksilber 486.
— säure 484.
— amid 485.
Aspergillin 1737.
Asphalt 1290.
— künstl. 1290.
Asphalten 1290.
Asphaltmastix 1291.
Asphaltöl 1290.
Asphaltsteine 1290.
Aspidin 1635.
Aspidinol 1635.
Aspidol 1313.
Aspidosamin 1409.
Aspidospermatin 1409.
Aspidospermin 1409.
Aspirin 1078.
Asportannsäure 1318.

Assamin 1723.
Asterol 1874.
Astralin 104.
Astral-oil 104.
Asymmetrie, absolute 60.
— relative 60.
Atesin 1430.
Athamantin 1650.
Atherospermin 1615.
Atlaspowder 604.
Atmidalbumin 1775.
Atmidalbumose 1775.
Atomigkeit d. Alkoh. 177.
— d. Alkoholsäuren 492.
Atomvolume 72.
Atomzahlen, paare 50.
Atractylin 1734.
Atractylsäure 1734.
Atranorin 1320.
Atranorinsäure 1320.
Atranorsäure 1320.
Atrarsäure 1320.
Atrolactinsäure 1081.
Atropamin 1446.
Atropasäure 1103.
Atropin 1444.
— äthylhydroxyd 1449.
— äthyljodid 1449.
— Best. 1450.
— Nachw. 1449.
— opt. activ. 1452.
— Salze d. 1450.
— salicylsaures 1452.
— salzsaures 1450.
— schwefels. 1451, 1876.
— valerians. 1452.
Atropintetrajodid 1449.
Aubépine 1209.
Aufbau, synthetischer 68.
Aurade 1193.
Auramin 1150.
Aurantiagelb 960.
Aurantiamarin 1707.
Aurantiin 1707.
Aurin 1147, 1152.
Aussalzen d. Seife 444, 448.
Austracamphen 1169, 1183.
Australen 1168.
Autoklaven 272.
Avogadro'sches Gesetz 17.
Avornin 1677.
Axungia porci 647.
Azadirin 1614.
Azalein 1142.
Azelaïnsäure 489.
Azinfarbstoffe 1150.
Azobenzol 967.
Azocarmin 1151.
Azoconydrin 1373.
Azodinaphtylamin 1156.
Azodiphenylblau 1151.
Azoerythrin 1758.
Azofarbstoffe 1148.
Azoflavin 1149.
Azolitmin 1760.
Azone 878.
Azooxybenzol 968.
Azooxyverb. 967.
Azophenylen 1150.
Azoverbindungen 966.
Azulen 1161, 1228.
Azulin 1144, 1152.
Azulmsäure 718.

B.

Bablah 1317.
Bärenfett 650.
Bärwurzelöl 1240.
Bairischblau 1145.
Bakulnussöl 677.
Balata 1305.
Baldrianöl 1236.
Baldriansäure 423.
— aus Amylalk. 425.
— aus d. Wurzel 424.
— monohydrat 425.
— trihydrat 425.
Baldriansaures Alumin. 430.
— Ammonium 427.
— Blei 428.
— Eisenoxyd 430.
— Kupfer 431.
— Magnesium 429.
— Quecksilber 431.
— Wismuth 427.
— Zink 429.
Ballistit 1877.
Balsame 1256.
Balsam. Copaivae 1258.
— Dipterocarpi 1262.
— gileadense 1268.
— indicum nigr. 1262.
— peruvian. 1262.
— — alb. 1265.
— Styrax 1266.
— tolutan. 1266.
Bambarabutter 659.
Bambucbutter 659.
Bananenwachs 1871.
Baphiin 1677.
Baptigenetin 1690.
Baptigenin 1690.
Baptisin 1690.
Baptitoxin 1465.
Barascampher 1250.
Barbaloin 1629.
Barbatin 1322.
Barbatinsäure 1321.
Barbitursäure 795.
Barfoed's Reag. 875.
Barosmacampher 1250.
Bartgrasöl 1232.
Baryumplatincyanür 740.
Baryumsaccharat 914.
Basicin 1554.
Basicität der Säuren 340.
Basicität der Alkoholsäuren 492.
Basilicumöl 1225.
Bassiaöl 659.
Bassiasäure 438.
Bassoragummi 871.
Bassorin 871, 1873.
Bauмöl 663.
— weisses 668.
Baumwolle, Erk. 832.
Baumwollensamenöl 670.
— Nachw. im Olivenöl 666.
— Nachw. im Schweinefett 648, 666.
Baumwollensamenblau 1738.
Bayöl 1216.
Bdellium 1286.
Bebirin 1442.
Beckerit 1290.
Beckmann'scher Apparat 19.
Beckmann'sche Umlagerung 1037.
Becuibabalsam 656.
Becuibin 1677.
Bebeerin 1442.
Bebirusäure 1443.
Beenöl 670.
Behenöl 670.
Behenolsäure 702.
Behenoxylsäure 702.
Behensäure 441.
Beifussöl 1240.
Beizen 1736.
Belamarin 1614.
Belladonnin 1458.
Bellit 995.
Belmontin 109, 111.
— öl 112.
Bengalin 1151.
Benylalkohole 264.
Benzacetin 1075.
Benzalbromid 948.
Benzalchlorid 948.
Benzaldehyd 1024.
— Bestimmung 730.
— cyanhydrin 726.
— cyanwasserstoff 726, 1027.
— künstlicher 1025.
— phenylhydrazin 1027.
Benzaldoxim 1027.
Benzamid 1051.
Benzanalgen 1346.
Benzanilid 956.
Benzaurin 1156.
Benzhydrol 1037.
Benzidam 953.
Benzidin 968, 1118.

Benzil 1027.
Benzin 102, 103.
Benzinum Petrol. 102, 103.
Benzoate 1047.
Benzochinon 1011.
Benzoë 1271.
Benzoësäure 1040.
— a. Benzotrichlorid 1043.
— a. Harn 1042.
— a. Phtalsäure 1043.
— krystall. 1042.
— officin. 1045.
— sublimirte 1041.
— Best. 1047.
— Erk. 1045.
— Salze d. 1047.
Benzoësäureanhydrid 1048.
Benzoësäure-Aethyläther 1051.
— -Benzoresinoläther 1272.
— -Benzyläther 1051.
— -Cholesterinäth. 683.
— -Methyläther 1050.
— -Parakresoläther 1051.
— -Phenyläther 1051.
— -Siaresinotannoläther 1272.
— sulfimid 1051.
Benzoësaure Salze 1048 bis 1050.
Benzoësaures Natrium 1049.
Benzoin 727, **1027**.
Benzol 938.
— Homologe 941.
Benzolderivate 931.
Benzoldisulfoxyd 969.
Benzoldisulfos. 969.
Benzolformeln 935.
Benzolhexachlorid 947.
Benzolkern 931.
Benzolring 931.
Benzolsulfinsäure 969.
Benzolsulfon 969.
Benzolsulfonsäure 969.
Benzolsulfosäure 969.
Benzolverbindungen 931.
Benzonaphtol 1127.
Benzonitril 1049, **1056**.
Benzophenol (s. Phenol) 971.
Benzophenon 1037.
Benzopyridine 1339.
Benzoresinol 1272.
Benzoresinolkalium 1272.
Benzosol 1006.
Benzotrichlorid 948.
Benzoylaconin 1423.
Benzoylapoaconitin 1424.
Benzoylapopseudoaconitin 1429.
Benzoylchlorid 1044.
Benzoylconiin 1377.
Benzoylecgonin 1481.
Benzoylecgoninäther 1482.
Benzoyleugenol 1215.
Benzoylglycocoll 1054.
Benzoylglycolsäure 1055.
Benzoylgrün 1146.
Benzoylguajacol 1006.
Benzoylhelicin 1716.
Benzoylhydrür 1024.
Benzoylnaphtol 1127.
Benzoylparaeugenol 1216.
Benzoylparakresol 997, 1051.
Benzoylpiperidin 1485.
Benzoylpseudotropeïn 1481.
Benzoylsalicin 1716.
Benzoylveratrin 1418.
Benzoylwasserstoff 1024.
Benzylalkohol 1021.
Benzylamine 960.
Benzylbenzol 1118.
Benzylbromid 948.
Benzylchlorid 948.
Benzylcyanid 1056.
Benzylenchlorid 1026.
Benzylfluorescin 1155.
Benzyliden-Anilin 1027.
— chlorid 948.
— cyanhydrin 1027.
— Phenylhydrazin 1027.
Benzylisochinolin 1519.
Benzylmalonsäure 1059.
Benzylmethylanilinviolett 1144.
Benzylmorphin 1515.
Benzylsenföl 1057.
Benzylthioharnstoff 1057.
Benzyltoluol 1119.
Berbamin 1438.
Berberal 1435.
Berberilsäure 1435.
— anhydrid 1435.
Berberin 1434.
— Best. im Extr. Hydrast. 1441.
— Salze 1436.
Berberisalkaloide 1434.
Berberonsäure 1333, 1435.
Bergaminol 1176.
Bergamottöl 1191.
— campher 1191.
— stearopten 1191.
Bergapten 1191.
Bergaptensäure 1192.
Bergenin 1677.
Bergnaphta 115.
Bergöl 115.
Bergpetersilienöl 1206.
Bergtheer 1290.
Berilsäure 1435.
Berlinerblau 751.
Berlinerblau, basisches 752
— Erk. 753.
— käufliches 752.
— lösliches 753.
Berlinergrün 749.
Bernstein 1288.
— bitumen 1288.
— campher 1250.
— colophonium 478.
— imitationen 1289.
— lack 1289.
— öl 478, **1204**.
— salz 477.
Bernsteinsäure 477.
— Erk. **480**, 574.
— gewöhnliche 477.
— officin. 481.
— Salze d. 482.
Bernsteinsäureäther 686.
Bernsteinsäureanhydr. **479**, 591.
Bernsteinsäurenitril 744.
Bernsteinsäuren 476.
Bernsteinsaures Ammon 482.
— — gelöstes 483.
— Baryum etc. 483.
— Eisen 484.
— Kalium 482.
— Natrium 482.
Beronsäure 1331.
Betaïn **412**. 1461.
— aldehyd 712.
Betaorcin 1013.
Beta-Verbind. s. d. Verb. selbst.
Betelöl 1216.
Betelphenol 1216.
Beth-a-barra 1772.
Betol 1077.
Betulacampher 1660.
Betulase 1806.
Betulin 1660.
Betulinamars. 1661.
Betulinsäure 1661.
Betuloresinsäure 1661.
Bezoare 1094, 1864.
Bezoarsäure 1094.
Bhang 1612.
Bibirin 1442.
Bicolorin 1682.
Bicuibabalsam 656.
Bicuhybafett 656.
Biebricher Scharlach 1156
Bienenwachs 621.
— gelbes 621.
— weisses 622.
— Prüf. 623.
Bier 246.
— analyse 248.
— Bestandtheile 246.
— colchicin 1414.
— essig 366.

Bier, Nachw. fremd. Bitterstoffe 1620.
— probe, halymetr. 214.
— obergähriges 246.
— untergähriges 246.
— Zusammensetz. 247.
Bildungswärme 82.
Biliansäure 1863.
Bilifuscin 1866.
Bilihumin 1866.
Bilineurin 710.
Biliprasin 1866.
Bilirubin 1866.
Biliverdin 1866.
Biliverdinsäure 1866.
Bilixanthin 1866.
Bindschedler's Grün 1149.
Bindung, carbocyklische 45.
— cyklische 44.
— doppelte 47.
— dreifache 47.
— einfache 43.
— isocyklische 45.
— ringförmige 44.
Bios 1823.
Biosen 877.
Birnöl 618.
Birkenholztheer 373.
Birotation 884.
Bisabol-Myrrhe 1286.
Bismal cfr. Methylendigallussaures Wismuth.
Bismarckbraun 1148.
Bitterfenchelöl 1211.
Bitterklee, Nachw. 1621.
Bitterkleesalz 473.
Bittermandelöl 1028.
— blausäurefr. 1024.
— blausäurehaltiges 1028.
— künstliches 1025.
— unechtes 950.
Bittermandelölgrün 1146.
Bittermandelwasser 725.
— Prüfung 727.
Bitterstoffe 1619.
— fremde, im Bier 1620.
Biuret 784.
— reaction 783, 1777.
Bixin 1738.
— amorphes 1738.
Bixinnatrium 1738.
Blasensteine 822.
Blasensteinsäure 792.
Blastenin 1322.
Blattgrün 1745.
Blattlaushonig 904.
Blauholzextract 1754.
Blaukali 747.
Blauöl 1013.
Blausäure 718.
— Best. 725, 728, 1030.
— Erkennung 720.
Blausäure, Nachw. 722.
— officin. 724.
Blausaures Kalium 732.
— Zink 736.
Bleiessig 385.
Bleiglycerid 276.
Bleipflaster 460.
Bleiprobe d. Harns 890.
Bleisaccharat 914.
Bleiwasser 386.
Bleiweisspflaster 461.
Bleizucker 381.
Bleu de Lion 1144.
— de Lumière 1145.
— de nuit 1144.
— de Paris 1144.
— noir 1151.
Blockzucker 883.
Blumenblau 1739.
Blumenfarbst. 1739.
Blumengelb 1739.
Blumenweiss 1739.
Blut 1824.
— Erk. 1830.
— kohlenoxydhalt. 1827.
— Nachw. im Harn 1833.
Blutegelextract 1792.
Bluteiweiss 1784.
Blutfaserstoff 1792.
Blutfibrin 1792.
Blutflecke, Erk. 1830.
Blutkörperchen 1824.
— rothe 1824.
— weisse 1824.
Blutkrystalle, Teichm. 1829.
Blutkuchen 1824.
Blutlauge 747.
Blutlaugensalz, gelbes 746.
— rothes 754.
Blutplasma 1824.
Blutpräparate 1833.
Blutserum 1824.
Blutspectrum 1826.
Blutwasser 1825.
Bocconin 1533, 1615.
Böttcher'sche Zuckerpr. 889.
Bogheadkohle 121, 127.
Bogheadnaphta 122.
Boheasäure 1313.
Bohnenkrautöl 1206.
Bohnenstärke 857.
Boldin 1615.
Boldoglycosid 1734.
Boldoöl 1239.
Boragineenalkaloide 1610.
Boral 1093.
Boraxweinstein 556.
Borcitronensäure 578.
— Magnesium 578.
Bordeaux-Roth 156.
Bordelaise 1771.
Borneen 1251.
Borneocamphen 1251.
Borneocampher 1250.
Borneo-Dambose 289.
Borneol 1250.
— inact. 1252.
— Handels- 1251.
— links 1252.
— künstl. 1250.
Borneolacetat 1251.
Borneoläther 1237.
Borneolcarbons. 1247.
Borneolformiat 1251.
Borneolvalerianat 1251.
Borneotalg 657.
Bornesit 290.
Bornylamin 1248.
Bornylchlorid 1251.
Boroglycerid 279.
— natrium 279.
Borosal 1069.
Borsäureäther 606.
Borsäure-Weinstein 556.
Borylnatriumsalicylat 1065.
Boryl-Weinstein 556.
Boswellinsäure 1285.
Botanybaiharz 1273.
Boules de Nancy 557.
Branntwein 217, 218.
— Fuselölbest. 219.
Brasilein 1740.
Brasilin 1740.
Brasinol 1740.
Brassidinsäure 700.
Brassylsäure 490.
Braun, Wiener 1147.
Braunkohlenbenzin 109.
— Nachw. 101.
Braunkohlentheer 109.
Brechende Kraft 77.
Brechungsconstante 77.
Brechungsexponent 77.
Brechungsvermögen 77.
— atomist. 78.
— molecul. 77.
— specifisches 77.
Brechweinstein 552.
— alkoholis. 554.
— saurer 554.
Brechweinsteine, div. 554.
Brennereiprocess 196.
Brennöl 99.
Brenzcatechin 1004.
— äthyläther 1006.
— chinin 1560.
— carbonsäure 1083.
— dimethyläther 1007.
— Essigsäure 1005.
— methyläther 1005.
— schwefels. 1004.
Brenzchinovasäure 1693.

Brenzcitronensäure 569.
Brenzschleimsäure 565, 913.
Brenzterebinsäure 696.
Brenzterebinsäuren 696.
Brenztraubensäure 537.
— aldehyd 337.
Brenzweinsäure 487.
— anhydr. 487.
Brenzweinsäuren 486.
Brillantfuchsin 1142.
Brillantgrün 1147.
Brod 863.
— Untersuchung 863.
Brönner'sches Fleckw. 102.
Brom, Best. 15.
— Nachw. 7.
Bromäthyl 174.
Bromal 327.
— äthylalkoholat 328.
— borneol 1251.
— hydrat 328.
Bromalbacid 1784.
Bromalbumin 1784.
Bromalin 312.
Bromallyl 690.
Bromamid 955.
Bromantipyrin 1352.
Brombenzoësäure 1044.
Brombenzol 947.
Brombrucin 1399.
Bromcampher 1248.
Bromcarmin 1742.
Bromcarpinsäure 1473.
Bromchinin 1541.
Bromchloroform 153.
Bromcinchonin 1568.
Bromcodeïn 1512.
Bromcoffeïn 1594.
Bromconiin 1374.
Bromcrotonsäure 1351.
Bromcyan 740.
Bromcytisin 1466.
Bromdinitrobutylxylol 951.
Bromelin 1807.
Bromessigsäure 275.
Bromhämol 1834.
Bromhydrine 269, 275.
Bromhydrozimmts. 1101.
Bromkohlenstoff 160.
Bromlapachosäure 1755.
Brommethyl 159.
Brommilchsäure 503.
Brommorphin 1876.
Bromnaphtalin 1122.
Bromnitrocampher 1249.
Bromoform 159.
Bromol 973.
Bromopyrin 1352.
Brompapaverin 1518.
Bromphenole 974.
Bromphenylhydrazin 966.
Brompilocarpin 1473.
Brompropions. 415, 416.
Brompyridine 1328.
Bromsalicin 1722.
Bromsalicylaldehyd 1032.
Bromsalicylsäuren 1066.
Bromstrychnin 1390.
Bromtheobromin 1587.
Bromticonin 1381.
Bromtoluole 948.
Bromverbind. siehe auch Mono- u. Dibromverb.
Bromverbind. siehe auch Verbindungen selbst.
Bromwasserstoffäther 174.
Bromzimmtsäure 1101.
Brucamarin 1677.
Brucin 1398.
— Erk. 1401.
— perjodid 1400.
— sesquijodid 1400.
Brucinsäure 1400.
Bryogenin 1691.
Bryoidin 1276.
Bryonin 1690.
Bryoresin 1691.
Bryoretin 1690.
Buccoöl 1226.
Bucheckernöl 670.
Buchenholztheer 372.
Buchentheerkreosot 1014.
Buchweizenstärke 857.
Bulbocapnin 1534.
Bulbosin 1603.
Burstyn'sche Grade 120, 635.
Butalanin 421.
Butan 93, 96.
Butanpentacarbons. 491.
Butenylglycerin 279.
Butin 139, 141.
Butter 640.
— analyse 640.
— arten 632.
— säure 417.
— seife 453.
— -Aethyläther 618.
— -aldehyd 328.
— -anhydrid 591.
— -gährung 255.
— -Hexyläther 263.
— -hydrat 419.
— -Methyläther 618.
— -Octyläther 264.
— -Salze d. 419.
Buttersäuren 417.
Butylactinsäuren 514.
Butyläther 302.
Butylaldehyd 328.
Butylalkohole 257.
Butylamin 709.
Butylbenzole 945.
Butylcarbonsäuren 420.
Butylchloral 329.
Butylchloralatinpyrin 1353
— hydrat 330.
— hypnal 1353.
— Oxim 330.
Butylen 128, 131.
Butylenglycole 270.
Butylenhydrat 258.
Butylessigsäure 431.
Butylhydrür 91.
Butylidenoxyd 328.
Butyljodide 177.
Butylmercaptan 291.
Butylochloralum 329.
Butylochloralum hydratum 330.
Butylsenföle 767.
Butylthioharnstoffe 767, 768.
Butylwasserstoff 91.
Butyramid 589.
Butyrate 419.
Butyrine 628.
Butyrolacton 514.
Butyron 338.
Butyronitril 743.
Butyrum 640.
— Cacao 654.
— Nucistae 655.
Butyrylchlorid 586.
Butyryltrihydrat 419.
Buxin 1442.
Buxinidin 1442.

C.

(Siehe auch unter K.)

Cacao, Untersuch. 1596.
Cacaobutter 654.
Cacaoöl 654.
— Best. 655.
Cacaotalg 654.
Cacteenalkaloide 1609.
Cadaverin 715.
Cadet'sche Flüssigk. 358.
Cadinen 1174.
Caffee, Zusammens. 1590.
— Prüfung 1590.
Caffeansäure 1313.
Caffeebohnen, caramelisirte 1590.
— künstliche 1590.
Caffeegerbsäure 1313.
Caffeesäure 1105.
Caffeïn (s. Coffeïn) 1589.
Caffeol 1590.
Caffolin 1594.
Caffursäure 1593.
Caïlcedrin 1677.
Caïncabitter 1691.
Caïncasäure 1691.
Caïncetin 1691.
Caïncigenin 1691.

Caïncin 1691.
Cajeputen 1171, 1218.
Cajeputöl 1217.
Cajeputol 1217.
— Erkennung 1217.
— Jodol- 1217.
Calabarbasen 1461.
Calabarin 1464.
Calamin 1682.
Calcitrapasäure 1677.
Calciumcarbid 140.
Calciumlactophosph. 507.
Calciumphenylat 980.
Calciumphosphat im Harn 821.
Calciumphosphat, praec. 1858.
Calciumsaccharate 914.
Calebassencurare 1403.
Calendulin 1677, 1772.
Californin 1677.
Callitrolsäure 1275.
Callutannsäure 1318.
Calmusöl 1201, 1874.
Calycanthin 1734.
Calycin 1320.
Cambogiasäure 1287.
Camellin 1734.
Campechenholz, Nachw. 1766.
— extract, Erk. 1754.
— Werthbest. 1754.
Camphen 1169.
Camphenaldehyd 1170.
Camphene 1166.
Camphenglycol 1169.
Camphensäure 1170.
Camphenilon 1170.
Camphenylsäure 1170.
Campher 1161, 1242.
— künstl. 1182.
— linksdr. 1250.
— Borneo 1250.
Campheraldehyd 1247.
Campherarten 1242.
Campherchinon 1250.
Campherdibromid 1247.
Campherkreosot 1247.
Campheröl 1243.
— leichtes 1244.
— schweres 1244.
Campheroxim 1248.
Campherphoron 1245.
Camphersäure 1245.
— inact. 1245.
— linksdr. 1245.
Camphersäureanhydrid 1245.
Camphin 142.
Camphocarbons. 1247.
Camphoglycurons. 563.
Campholen 139, 141.
Campholennitril 1248.
Campholensäure 1248.
Campholsäure 1247.
Camphor 1242.
Camphora monobrom. 1248.
Camphorate 1245.
Camphorcarbonsäure 1247.
Camphorid 1876.
Camphoron 1245.
Camphoronsäure 1246.
Camphosäure 1170.
Camphoylsäure 1170.
Camphylamin 1248.
Campobellogelb 1124.
Canadabalsam 1258.
Canadin 1441.
Canadinolsäure 1258.
Canadinsäure 1258.
Canadol 99.
Canadolsäure 1258.
Canangaöl 1228.
Cancroin-Adamkiewicz 1811.
Canellin 1677.
Caniramin 1398.
Cannabenhydrat 1205.
Cannabin 1613.
Cannabindol 1613.
Cannabinol 1613.
Cannabinon 1613.
Cannabinum tannicum 1612.
Cannabispräp. 1612.
Cannelkohle 127.
Cannelle 1147.
Cantharen 1675.
Cantharidencampher 1674.
Cantharidin 1674.
— Nachw. 1676.
Cantharidinimid 1676.
Cantharidinsäure 1675.
— Salze d. 1675.
Cantharsäure 1675.
Capaloin 1631, 1876.
Caparrapiöl 1647.
Caparrapiol 1648.
Caparripinsäure 1648.
Caperatsäure 1321.
Caperidin 1322.
Caperin 1322.
Capillairsyrup 882.
Caprarsäure 1321.
Caprinalkohol 264.
— säure 435.
— Aethyläth. 619.
Capron 338.
Capronsäure 431.
— Aethyläth. 619.
— aldehyd 331.
Capronsäuren 431.
Caproylalkohole 263.
Caprylalkohole 263.
Caprylsäuren 434.
Capryls.-Aethyläth. 619.
Capsaïcin 1674.
Capsicin 1385, 1674.
Capsicol 1674.
Capsulaescins. 1685.
Caramel 884, 887, 911.
— Nachw. im Wein 1771.
Carapafett 658.
Carapin 1677.
Carbamid 779.
Carbaminsäure 777.
— Aethyläther 777.
Carbanil 956.
Carbanilid 956.
Carbazol 1118.
Carbimid 758.
— äther 759.
Carbinol 179, 187.
Carbinole 179.
Carbocinchomerons. 1332.
Carbodiphenylimid 959.
Carbodynamit 603.
Carboisocinchomerons. 1333.
Carbolkalk 980.
Carbolöl 939.
Carbolsäure (s. Phenol). 971.
— rohe 976.
— synthet. 972.
Carbolsaurer Kalk 980.
Carbolutidins. 1333
Carboneum bichlor. 157.
— chlorat. 157.
— jodat. 161.
— sesquichlor. 173.
— trichlorat. 173.
Carbonit 604.
Carbonitril 717.
Carbontetrabrom. 160.
Carbontetrachlor. 157.
Carbonyl, Nachw. 66.
Carbonylamid 779.
Carbonyldiamid 779.
Carbonylgruppe 332.
Carbonylimid 758.
Carbopyridins. 1330.
Carbopyrrolsäure 1337, 1855.
Carbostyril 1345.
Carbothialdin 316.
Carbousnins. 1319.
Carboxylgruppe 340.
— Nachw. 66.
Carburiren d. Gases 100.
Carbylamin 717.
Carbylamine 744.
Carbylsulfat 131.
Cardamomenöl 1203.
Carden 1671.
Cardensäure 1671.
Cardin 1809.
Cardol 1670.

Cardol pruriens 1671.
— vesicans 1671.
— säure 1671.
Carlininsäure 1734.
Carmin 1742.
— blauer 1113.
Carminlack 1743.
— Prüf. 1743.
Carminnacarat 1743.
Carminroth 1740, 1742.
Carminsäure 1740.
Carnaubasäure 441.
Carnaubawachs 627.
Carnaubylalkohol 681.
Carniferrin 1823.
Carniferrol 1822.
Carnin 802.
Carnos 1823.
Carnosin 1823.
Caron 1170.
Caroten 1744.
Carotin 1138, **1743**.
Carottine 642.
Carpaïn 1535.
Carpen 1661.
Carthamin 1744.
Carvacrol 1002.
Carvacrotjodid 1003.
Carvacrotinaldehyd 1033.
Carvacrotins. 1003.
Carvacrotylalkohol 1023.
Carven **1171**, 1212.
— nitrosylchlorid 1171.
Carvenon 1170.
Carveol 1170.
Carvestren 1170.
Carvol **1001**, 1002, 1212.
— Hydrobromid 1002.
— Hydrochlorid 1002.
— Schwefelw. 1001.
Carvomenthol **1002**, 1222.
Carvomenthon 1222.
Carvon 1001.
Carvotanaceton 1226.
Carvoxim **1002**, 1171.
Carylamin 1170.
Caryophyllen **1174**, 1213.
Caryophyllenhydrat 1174.
Caryophyllennitrosat 1175.
Caryophyllennitrosit 1175.
Caryophyllin 1250.
Caryophyllins. 1250.
Cascapreciosaöl 1240.
Cascarillin 1657.
Cascarillöl 1236.
Cascarin 1734.
Caseïn 1789.
Caseïne 1778, 1789.
Caseïnbest. in der Milch 1837.
Caseïnnatrium 1790.
Caseïnpepton 1819.
Caseïnquecksilber 1791.
Caseïnsilber 1791.
Cassiastearopten 1098.
Cassin 1677.
Cassisine 1771.
Cassonade 906.
Castin 1615.
Castorin 685.
Castormehl 860.
Castoröl 674.
Catalpin 1734.
Catechin 1294.
Catechinsäure 1294.
Catechu 1293.
Catechugerbs. 1294.
Catechuroth 1294.
Catechusäure 1294.
Cathartinsäure 1691.
Cathartogenins. 1691.
Cathartomannit 290.
Caulosterin 684.
Cedernblätteröl 1236.
Cedernöl 1236.
Cedernölcampher 1236.
Cedrelaholzöl 1236.
Cedren 1236.
Cedriret 372, **1018**.
Cedrol 1236.
Celloxin 841.
Cellulith 830.
Celluloid 840.
Cellulose 827.
— Best. 834.
— Erk. 831.
Cellulose-Gährung 256.
β-Cellulose 841.
Cellulosegruppe 826.
Cellulosenitrate 835.
Cellulosesäuren 1873.
Celluloseschwefels. 837.
Cellulosethiocarbonat 831.
Cephaëlin 1580.
Cephalanteïn 1692.
Cephalanthusgerbs. 1692.
Cephalanthussaponin 1692.
Cephalantin 1692.
Cephaletin 1692.
Cephalin 1692.
Cera alba 622.
— chinensis 626.
— flava 621.
— japonica 656.
Cera Musae 1871.
Cerasin 870, 871.
Cerasinsäure 870.
Ceratophyllin 1320.
Cerberetin 1692.
Cerberin 1692
Cerebrin 1799.
Cerebron 1799.
Cerebrose 1799.
Cerebroside 1799.
Cerebrum exsiccatum 1809.
Ceresin 110, 112.
Cerin 622, 1677.
Cerise 1142.
Cerisroth 1142.
Ceroleïn 622.
Ceropinsäure 1312.
Cerosin 866.
Ceroten 128, 133.
Cerotinon 1483.
Cerotinsäure 111, 441.
— Aethyläther 620.
— Ceryläther 626.
— Melissyläther 627.
Cerotylalkohol 265.
Ceroxylin 1677.
Cerylalkohol 265.
Cetaceum 620.
Ceten 128, **133**.
Cetin 264.
Cetrarin 1321.
Cetrarsäure 1321.
Cetyläther 302.
Cetylaldehyd 331.
Cetylalkohol 264.
Cetylessigsäure 438, 440.
Cetylid 1799.
Cetyljodid 177.
Cetylmalons. 490.
Cevadillin 1419.
Cevadin 1417.
Cevidin 1417.
Cevin 1417.
Chaerophyllin 1615.
Chairamidin 1576.
Chairamin 1576.
Chamälin 1723.
Chamillenöl 1228.
— römisches 1229.
Champacaöl 1239.
Champacol 1239.
Chaptalisiren d. W. 223.
Characin 1677.
Charas 1612.
Chatenin 1615.
Chavicol 1216.
Chebulinsäure 1666.
Cheiranthin 1734.
Cheirinin 1611.
Chekenblätteröl 1204.
Chekenin etc. 1204.
Chelerythrin 1531.
Chelidamsäure 703.
Chelidonin 1530.
Chelidoniumbasen 1530.
Chelidonsäure 702.
Chelidoxanthin 1532.
Chelidysin 1532.
Chelin 1531.
Chemie, anorg. 3.
— organ. 3.
— physiol. 3.
Chemisch. Wäsche 102.
Chenocholsäure 1864.
Chenopodin 432.

Chenopodiumöl 1241.
Chenotaurochols. 1864.
Chesebrough-Vaseline 113.
Chestnutoakgerbsäure 1317.
Chicaroth 1772.
Chimaphilin 1677.
Chinabasen 1536.
— Uebersicht 1572.
Chinablau 1145.
Chinaethonsäure 981.
Chinaethylin 1576.
Chinagerbs. 1312.
Chinaldin 1355.
Chinaldinsäure 1345.
Chinamicin 1573.
Chinamidin 1573.
Chinamin 1573.
Chinaphlobaphen 1312.
Chinarinde, Chininbest. 1542.
Chinaroth 1312.
Chinasäure 1095.
Chinawein, Chininbest. 1544.
Chinazin 1356.
Chinazoline 1356.
Chinen 1540.
Chinesisch Grün 1709.
Chinhydron 1011.
Chinicin 1541, 1562.
— sulfat 1552.
Chinid 1095.
Chinidin 1561.
— -α 1570.
— -β 1561.
Chinidinchinin 1564.
Chinidinäthyljodid 1563.
Chinidinsalze 1563.
Chinin 1536.
— -β 1561.
— anhydrid 1576.
— Best. 1542.
— chlorid 1540.
— carbonsäureäther 1561.
— carbonylchlorid 1561.
— Constitution 1544.
— Erkennung 1540.
Chininsalze 1545.
— äthylschwefels. 1558.
— ameisens. 1556.
— arsenigs. 1555.
— arsens. 1555.
— benzoës. 1559.
— bernsteins. 1556.
— borsaures 1555.
— bromwasserstoffs. 1554.
— chinas. 1560.
— chlors. 1554.
— chroms. 1555.
— citronens. 1557.
Chinin essigs. 1556.
— ferricyanw. 1558.
— ferrocyanw. 1558.
— fluorwasserstoffs. 1554.
— gerbsaur. 1559.
— — geschmackl. 1559.
— glycerinphosphors. 1555.
— harnsaur. 1558.
— hydrochlorid 1552.
— hydrochlorid-phosphat 1555.
— hydrochlorid-sulfat 1554.
— jodwasserstoffs. 1554.
— kohlens. 1555.
— milchs. 1556.
— nelkensaur. 1561.
— oxals. 1556.
— phenolsulfos. 1561.
— phosphors. 1555.
— pikrinsaur. 1561.
— rhodanwasserstoffs. 1558.
— salicyls. 1559.
— salpetersaur. 1554.
— salzsaur. 1552.
— — Harnstoff 1558.
— schwefelsaur. 1545.
— — neutral 1546.
— — — Prüf. 1548.
— — saures 1551.
— unterphosphorigs. 1554.
— Urethan 1554.
— valeriansaur. 1556.
— weinsaur. 1557.
Chininäthyljodid 1541.
Chinindiäthyljodid 1541.
Chininmethyljodid 1541.
Chininometer 1551.
Chininsäure 1538.
Chininsulfos. 1538.
Chininum anisat. 1561.
— ferro-citric. 1557.
— ferro-lacticum 1556.
— hydrochlor. carbamidat. 1558.
— tannicum 1559.
Chinioidin 1577.
— animal. 1615.
— heraphatit 1578.
— krystall. 1561.
— Salze 1578.
Chinit 1012.
Chinizarin 1133.
Chinochromin 1693.
Chinoilin 1340.
Chinoleïn 1340.
Chinolin 1340.
— Salze 1343.
Chinolinbasen 1339.
Chinolinbetaïn 1344.
Chinolinblau 1342.
Chinolincarbons. 1345.
Chinolinchloralh. 1344.
Chinolindicarbons. 1345.
Chinolingelb 1356.
Chinolinjodoform 1344.
Chinolinmonocarbons. 1345.
Chinolinphenol 1568.
Chinolinresorcin 1344.
Chinolinroth 1355.
Chinolinsäure 1331.
Chinolinsulfos. 1342.
Chinolsäure 1566.
Chinon 1011, 1874.
— dioxim 1011.
Chinone 1011.
Chinonimidfarbstoffe 1149.
Chinonphenolimid 1150.
Chinophenole 1344.
Chinophtalon 1356.
Chinosol 1348.
Chinoterpen 1693.
Chinotin 1561.
Chinovabitter 1692.
Chinovagerbs. 1312.
Chinovaroth 1312.
Chinovasäure 1692.
Chinovazucker 1693.
Chinovige Säure 1732.
Chinovin 1692.
Chinovit 1693.
Chinovose 283, 1693.
Chinoxalin 1356.
Chinpropylin 1576.
Chiococcasäure 1691.
Chionanthin 1694.
Chiratin 1734.
Chiratogenin 1734.
Chironol 1286.
Chitenidin 1563.
Chitenin 1539.
Chitenol 1539.
Chitin 1800.
Chitonsäure 886.
Chitosamin 1800.
Chitosan 1800.
Chitose 886.
Chlor, Best. 15.
— — im Harn 809.
— — im Wein 237.
— Nachw. 7.
Chlorüberträger 68.
Chlorverbindung s. auch Mono-, Dichlorverbind. und die Verbindung selbst.
Chloracetyl 586.
— chlorid 407.
Chloräthyl 168.
Chloräthylendichlor. 172.
Chloräthylsulfosäure 1864.
Chloral 317.

Chloralaceton 337.
— acetophenonoxim 327.
— -Acetaldoxim 327.
— -Acetoxim 327.
— -Benzaldoxim 327.
— -Campheroxim 327.
— alkoholat 319.
— alkoholate 319.
— amid 326.
— ammoniak 326.
— amylalkoholat 262.
— anhydrid 317.
— antipyrin 1353.
— borneol 1251.
— Chinin 1561.
— chloroform 151.
— Coffeïn 1599.
— cyanhydr. 321.
— formamid 326.
— harnstoff 327.
— hydrat 320.
— — Nachw. 322.
— — Prüfung 323.
— hydrosulfid 321.
— hydroxylamin 319.
— imid 326.
— methylamin 319.
— oxime 327.
— sulfhydrat 320.
— Urethan 778.
Chloralbacid 1784.
Chloralbumin 1784.
Chloralid 319.
Chlorallyl 690.
Chloralose 886.
Chloralum anhydr. 317.
— butyli 329.
— formamidatum 326.
— — hydrat 330.
— hydratum 320.
Chlorameisensäureäther 606.
Chloranil 1012.
Chlorbenzoës. 1044.
Chlorbenzol 947.
Chlorbenzoylchlor. 1066.
Chlorbrucin 1399.
Chlorcalciumrohr 7.
Chlorcampher 1247, **1249**.
Chlorcodeïn 1512.
Chlorcoffeïn 1593.
Chlorcyan 740.
Chlordinitrobutylxylol 951.
Chlorhydrine 127, 268.
Chlorhydrozimmts. 1101.
Chlorisatine 1112.
Chlorjodoform 164.
Chlorkohlenoxyd 153.
Chlorkohlensäure-Aether 606.
Chlorkohlenstoff, Julin'scher 947.
Chlorkohlenstoff, anderthalbfach 158.
— dreifach 173.
— einfach 158.
— vierfach 157.
— zweifach 157.
Chlormethyl 147.
Chlormilchsäure 503.
Chlornaphtaline 1122.
Chlorobenzol 1026.
Chlorocodid 1511.
Chloroform 149.
— -Berberin 1437.
— -Colchicin 1413.
— elektrolytisches 151, 1870.
— Nachw. 154.
— Pictet 151.
— Prüfung 155.
Chlorogenin 1407, 1720.
Chlorogensäure 1313.
Chlorophyll 1745, 1750.
— krystall. 1748.
— reines 1749.
Chlorophyllan 1748.
Chlorophyllansäure 1749.
Chlorphenole 973.
Chlorpikrin **152**, 984.
Chlorpropionsäuren 415, 416.
Chlorpropionylchlorid 503.
Chlorpyridine 1328.
Chlorsalicin 1722.
Chlorsalicylaldehyd 1032.
Chlorsalicyls. 1066.
Chlorsalol 1076.
Chlorstrychnine 1390.
Chlorsulfonsäureäther 595.
Chlortoluole 948.
Chlorwasserstoff - Acroleïn 692.
Chlorwasserstoffäther 168.
Chloven 1174.
Chocolade, Unters. 1596.
— Rohrzuckerbest. 916.
Cholalsäure 1863.
Cholansäure 1863.
Choleïnsäure 1864.
Cholesten 683.
Cholestendibromid 683.
Cholesterilene 683.
Cholesterin 683.
— dibromid 683.
— Erk. 683.
— Nachw. im Gallenstein 1867.
— Nachw. im Harn 805.
Cholesterol 685.
Cholesterylchlorid 683.
Cholestol 685.
Cholestrophan 796, **1592**.
Choletelin 1866.
Cholin 710.
Cholin, Salze 712.
Cholsäure 1863.
Chondrigene 1854.
Chondrin 1854, **1860**.
Chondrogene 1854.
Chondroitin 1860.
Chondroitinschwefelsäure 1854, **1860**.
Chondromucoid 1860.
Chondrosin 1860.
Chromleim 1859.
Chromleimpapier 1859.
Chromleimtaffet 1859.
Chromogene 1736.
Chrysamin 1157.
Chrysamins. **1134**, 1630.
Chrysanilin 1147.
Chrysanissäure 1079.
Chrysanthemin 1490.
Chrysanthemumsäure 1661.
Chrysarobin 1136.
Chrysatropasäure 1684.
Chrysaurin 1149.
Chrysazin 1134.
Chrysean 734.
Chrysen 1138.
Chrysin 1659.
Chrysinsäure 1659.
Chrysocetrarsäure 1319.
Chrysochinon 1138.
Chrysoidine 1148.
Chrysokreatinin 1613.
Chrysolin 1155.
Chrysophan 1700.
Chrysophanhydranton 1136.
Chrysophansäure 1135.
Chrysophansaur. Wismuth 1136.
Chrysophyll 1750.
Chrysophyscin 1136, **1322**.
Chrysorhamnin 1734.
Chrysotoluidin 1147.
Chrysotoxin 1605.
Chymosin 1814.
Cichoriigenin 1694.
Cichoriin 1694.
Cicutin 1615.
Cicutoxin 1676.
Ciliansäure 1863.
Cimicinsäure 697.
Cinchamidin 1575.
Cinchen 1567.
— bromid 1567.
— dibromid 1567.
Cinchocerotin 685.
Cinchol 685.
Cincholin 1577.
Cincholoipon 1567.
Cincholoiponsäure 1539.
Cinchomerons. 1331.
Cinchonamin 1576.

Cinchonibin 1565.
Cinchonicin 1565.
Cinchonidin 1570.
— Salze 1571.
Cinchonifin 1565.
Cinchonigin 1565.
Cinchonilin 1565.
Cinchonin 1564.
— aethyljodid 1568.
— chlorid 1567.
— dibromid 1568.
— dichlorid 1568.
— methyljodid 1568.
— säure 1345.
— salze 1569.
— sulfosäure 1565.
— trihydrojodid 1567.
Cinchonsäure 1331.
Cinchotenicin 1567.
Cinchotenidin 1571.
Cinchotenin 1566.
Cinchotin 1561, 1566.
Cinchotoxin 1566.
Cinchovatin 1570.
Cinen 1171, 1218.
Cineol 1217.
Cineolhydrochlorid 1217.
Cineolsäure 1218.
Cinnameïn 1102, 1263.
Cinnamol 1096.
Cinnamylalkohol 1097.
Cinnamylate 1101.
Cinnamylcocaïn 1481.
Cinnamylecgonin 1481.
Cinnamyleugenol 1215.
Cinnamylguajacol 1006.
Cinnoline 1358.
Circumpolarisat. 79.
Cire des Andaquies 627.
Cis-Verbindungen s. Verbindungen selbst.
Citraconsäure 569.
— anhydr. 570.
Citral 1178.
Citral-Naphtocinchonins. 1178.
Citramalsäure 529.
Citramid 573, 687.
Citrate 574.
Citrazinsäure 573, 1331.
Citren 1171, 1189.
Citronellal 1177.
Citronellaldehyd 1177.
Citronellaöl 1232.
Citronellasäure 1177.
Citronellol 1177.
Citronenblätteröl 1191.
Citronencampher 1190.
Citronengrasöl 1232.
Citronenöl 1189.
Citronenölcampher 1190.
Citronensaft 1871.
Citronensäure 566.
Citronensäure, Aether 687.
— Amid 573.
— Erk. 572.
— Nachw. 573, 574.
— — im Weine 1769.
— Salze 574.
— Synthesen 566.
— -Aethyläth. 687.
— tetraäthyläther 567.
— reihe 565.
— Unterschied v. Weinsäure 571.
Citronens. Aluminium 582.
— Ammonium 576.
— Antimon. Kal. 575.
— Baryum 576.
— Blei 577.
— Cadmium 578.
— Calcium 576.
— Eisenoxyd 579.
— — -Ammonium 580.
— Eisenoxydul 578.
— Kalium 575.
— — -Ammonium 576.
— — -Natrium 576.
— Kobalt 578.
— Kupfer 582.
— Lithium 576.
— Magnesium 577.
— Natrium 576.
— Nickel 578.
— Quecksilber 582.
— Silber 582.
— Strontium 576.
— Wismuth 575.
— — -Ammonium 575.
— Zink 578.
Citromin 1149.
Citrophen 989.
Citropten 1190.
Cladoninsäure 1319.
Cladonsäure 1319.
Clematitin 1665.
Cloven 1174.
Clupeïn 1799.
Cnicin 1667.
Coagulation 1774.
Coaks 134.
Coaltar 137.
Cocabasen 1476.
Cocäthylin 1482.
Cocagerbsäure 1483.
Cocaïn 1476, 1481.
— Best. 1477.
— Homologe 1482.
— Salze 1480.
— synthet. 1478.
Cocamin 1481.
Cocasäure 1481.
Cocawachs 1483.
Cocaylbenzoyloxyessigs. 1481.
Cocayloxyessigs. 1479.
Coccellsäure 1321.
Coccerin 270.
Coccerinsäure 515.
Coccerylglycol 270.
Coccinin 1157, 1742.
Coccognin 1677.
Cocculin 1644, 1646.
Cocetin 1483.
Cochenille, Nachw. 1766.
Cocosäther 620.
Cocosfett 658.
Cocosöl 658.
— seife 449.
— nussbutter 658.
Cocosölsodaseife 449
Cocylalkohole 264.
Codamin 1517.
Codeïn 1509.
Codeïnäthylhydroxyd 1512.
— dijodid 1512.
Codeïnmethylhydroxyd 1512.
— Nachw. 1513.
— Salze 1514.
Coeruleïn 1155.
Coerulignol 1013.
Coerulignon 372, 1018.
Coerulinsäure 1313.
Coerulinschwefels. 1113.
Coffearin 1600.
Coffeïdin 1594.
— carbonsäure 1595.
Coffeïn 1589.
— Ammoniumcitrat 1599.
— Best. 1595.
— Erk. 1593.
— methyljodid 1594.
— Natriumbenzoat 1599.
— Natriumbromid 1599.
— Natriumcinnamylat 1599.
— Natriumcitrat 1599.
— Natriumsalicyl. 1599.
— Salze 1597.
— sulfos. Natrium 1599.
— synthet. 1591.
Cognac 195, 218.
Cognacäther 620.
Cohobation 1159.
Coke 134.
Colanin 1590.
Colanusspulver. Coffeïnbestimmung 1596.
Colchicaceenbasen 1411.
Colchiceïn 1413.
Colchiceïnamid 1413.
Colchicin 1411.
— Nachw. 1413.
Colchicinsäure 1413.
Coleïn 1772.
Coleopterin 802.
Collagene 1854.

Collidine 1334.
Collodium 839.
Collodium, canthar. 839.
— elastic. 839.
Collodiumseide 840.
Collodiumwolle 838.
Colloturin 1614.
Colloxylin 836, 838.
Colocyntheïn 1694.
Colocynthin 1694.
Colocynthitin 1694.
Colonialsyrup 906.
— Prüf. 919.
Coloniapulver 604.
Colonnenapparat 197.
Colophen 1182, 1270.
— hydrür 1269.
Colophonin 1270.
Colophonium 1269.
Colophonon 1270.
Coloquinten, Nachw. 1621.
Color 240.
Colostrummilch 1850.
Columbin 1654.
Columbosäure 1655.
Colzaöl 669.
Combinationstypen 39.
Compositenalkaloide 1610.
Compound liquid-Richardson 148.
Conchairamidin 1576.
Conchairamin 1576.
Conchinamin 1573.
Conchinin 1561.
Conchiolin 1800, 1861.
Concusconidin 1574.
Concusconin 1574.
Condensation 68.
Condurangin 1694.
Conessin 1386.
Configuration, begünstigte 58.
Conglutin 1792.
Congogelb 1157.
Congoroth 1157.
Conhydrin 1378.
Coniceïne **1378**, 1486.
Coniferenhonig 904.
Coniferin 1034, **1695**.
Coniferylalkohol 1036, **1695**.
Coniin 1371.
— Best. im Extr. Conii 1375.
— Erk. 1374.
— inactives 1372.
— künstliches 1372.
— linksdr. 1376.
— Perjodide 1374.
— Salze 1376.
Conserviren org. K. 252.
Conservirungsmittel, Nachweis in Milch 1852.
Consolicin 1610.
Consolidin 1610.
Constitution org. V. 24.
Constitutionsformeln 22.
Constitutionstheorie 40.
Convallamaretin 1696.
Convallamarin 1696.
Convallaretin 1696.
Convallarin 1696.
Convicin 1468.
Convolvulin 1279.
Convolvulinol 1279.
Convolvulinolsäure 1279.
Convolvulinsäure 1279.
Conydrin 1378.
Conylen 139, **141**, 1373.
— bromid 1373.
Conylenglycol 1373.
Conyrin **1334**, 1374.
Copaivabalsam 1258.
Copaivaöl 1196.
Copaivasäure 1259.
Copal 1275.
Copalchin 1677.
Copalresen 1276.
Copra 658.
Corallin 1153.
— phtaleïn 1153.
— rothes 1152.
Cordol 1076.
Coriamyrtin 1669.
Corianderöl 1212.
Coriandrol **1176**, 1212.
Coridin 1334.
Corindin 1618.
Corneïn 1800.
Cornin 1677.
Cornutin 1605.
Cortepinitanns. 1312.
Corticin 1677.
Corybulbin 1535.
Corycavin 1535.
Corydalin 1534.
Corydalisbasen 1533.
Corydin 1535.
Coryl 168.
Corytuberin 1535.
Cosaprin 959.
Cosmoline 113.
Costusöl 1240.
Cotarnaminsäure 1524.
Cotarnin 1524.
Cotarninmethylimid 1524.
Cotarninoxim 1524.
Cotarninsäure 1524.
Cotarnon 1524.
Cotarnsäure 1524.
Cotinin 1381.
Cotogenin 1649.
Cotoin 1648.
Cottonöl 670.
Coupier's Blau 1151.
Coupier'scher Apparat 940.
Crataegin 1677.
Crelium 996.
Crême de tartre soluble 556.
Crêmes 219.
Crêmefarbe 1148.
Cremometer v. Chevallier 1841.
Cremor tartari 541, 542.
— — solubilis 556.
Creolin 996.
Crepin 1677.
Cresolin 996.
Cresol. crud. 995.
— pur. liquef. 995.
Cristia 1859.
Croceïn 1149, **1156**.
— Scharlach 1157.
Crocetin 1761.
Crocin 1761.
Crocose 1761.
Crossopterin 1615.
Crotin 679, 1808.
Crotonalbumin 679.
Crotonaldehyd 316, **692**.
Crotonalkohol 691.
Crotonchloral 329.
— hydrat 330.
Crotonglobulin 679.
Crotonharz 679.
Crotonitril 744.
Crotonöl 678.
Crotonol 679.
Crotonolsäure 679.
Crotonsäure 694.
Crotonylen 139, 141.
Crotonylsenföl 1872.
— thioharnstoff 1872.
Cruciferenöle, Nachw. 665.
Cryptidine 1339, **1356**.
Cryptopin 1520.
Crystalli tartari 541, 542.
Cubebencampher 1196.
Cubebenöl 1196.
Cubebensäure 1670.
Cubebin 1669.
Cudbear 1758.
Culilabanöl 1240.
Cumalinsäure **525**, 703.
Cumarilsäure 1104.
Cumarin 1103.
Cumarindibromid 1104.
Cumarinsäure 1103.
Cumaron 1104.
Cumarsäure 1103.
— anhydr. 1103.
Cumidinsäure 1059.
Cuminaldehyd 1030.
Cuminalkohol 1022.
Cuminol 1030.
Cuminsäure 1058.
Cumol 944.
Cupreïn 1575.

Cupreïn, Ueberführung in Chinin 1576.
Cupreol 685.
Cuprin 1525.
Cupronin 1525.
Curaçaoaloin 1631.
Curare 1402.
Curarealkaloide 1402.
Curarin 1403.
Curcasöl 677.
Curcumagelb 1750.
Curcumaöl 1240.
Curcumapapier 1751.
Curcumastärke 851.
Curcumatinctur 1751.
Curcumin 1750.
Curin 1403.
Cuscamidin 1574.
Cuscamin 1574.
Cusconidin 1574.
Cusconin 1574.
Cuscutin 1734.
Cuskhygrin 1482.
Cusparidin 1579.
Cusparin 1579.
Cuspidatin 1137, 1700.
Cutal 1093.
Cuticularis. Subst. 841.
Cyamelid 758.
Cyan 717.
— echtes 717.
— eigentliches 717.
— Pseudo- 717.
Cyanammonium 735.
Cyanate 758.
Cyanbaryum 735.
Cyancadmium 736.
Cyancalcium 735.
Cyaneisen 737.
Cyanessigsäure 408, 477.
Cyanetholine 759.
Cyangas 717.
Cyangold 739.
— -Cyankalium 739.
Cyanhydrine 306.
Cyanide 720, **731.**
Cyanimid 740.
Cyanin 1342, 1739.
Cyaninblau 1342.
Cyankalium 732.
— Liebig'sches 733.
Cyankobalt 737.
Cyankupfer 737.
Cyanmagnesium 736.
Cyanmetalle 731.
Cyanmethämoglobin 722, **1827.**
Cyannaphtaline 1128.
Cyannatrium 735.
Cyannickel 736.
Cyanoform 1872.
— Natrium 1872.
Cyanomaclurin 1756.
Cyanosin 1155.
Cyanplatin 739.
— -Cyankalium 740.
Cyanpropionsäuren 476.
Cyanquecksilber 737.
— -Cyankalium 738.
Cyansäure, echte 758.
— Aether 759.
— Salze 759.
Cyansäuren 758.
Cyansilber 739.
— -Cyankalium 739.
Cyanstrontium 735.
Cyanuramid 763.
Cyanurchlorid 740.
Cyanursäure 759.
Cyanverbindungen 717.
Cyanwasserstoff 718.
— Best. 725, 728.
— Erk. 720.
— Nachw. **722**, 1029.
— Salze 731.
— wasserfreier 719.
— -Acetaldehyd 315.
Cyanwasserstoffsäure 718.
— officin. 724.
Cyanzink 736.
Cyclamin 1696.
Cyclamiretin 1697.
Cyclamose 928.
Cyclische Ketone 340.
Cycloparaffine 142.
Cyclopentenaldehyd 331.
Cyclopiaroth 1735.
Cyclopin 1734.
Cyclopterin 1800.
Cylinderöl 119.
Cymen 945.
Cymidin 998.
Cymogen 99.
Cymol 945.
Cymole 945.
Cymolphenol 998, 1002.
Cymolsulfos. 945.
Cymophenole 998.
Cynanchin 1664.
Cynanchol 1664.
Cynapin 1615.
Cynoctonin 1432.
Cynoglossin 1610.
Cypressencampher 1202.
Cypressenöl 1202.
Cysteïn 416.
Cystin **416**, 822.
Cytisin 465, 1876.
Cytosin 798.

D.

Dachsfett 650.
Dahlia 1144.
Dahlin 864.
Dahmenit 1877.
Damascenin 1179, **1470.**
Dambonit 289.
Dambose 289.
Damianaöl 1239.
Dammarharz 1275.
Dammarolsäure 1275.
Dammarresen 1275.
Dammarylsäure 1275.
Dampfdichtebestimmung 17.
Dampfdruck 20.
Dampfleim 1860.
Danaïdin 1735.
Danaïn 1735.
Daphnetin 1697.
Daphnin 1155. **1697.**
Datiscetin 1698.
Datiscin 1697.
Daturin 1444.
Daturinsäure 438.
Decahydronaphtalin 1122.
Decan 93, 96.
Decarbousneïn 1319.
Decarbousninsäure 1319.
Decatylalkohol 264.
Decylaldehyd 1874.
Decylen 128.
Decylensäure 1279.
Dehydracetsäure 615.
Dehydrocholsäure 1863.
Dehydrocinchen 1568.
Dehydrocinchonin 1568.
Dehydrocinchoninchlorid 1568.
Dehydrocorydalin 1534.
Dehydrodivanillin 1035.
Dehydroschleims. 565.
Dekahydrochinolin 1343.
Delokansäure 1710.
Delphinin 1433.
Delphinoidin 1433.
Delphinsäure 423.
Delphisin 1433.
Denäyer's Pepton 1819.
Depression 18.
— moleculare 19.
Dermatol 1087.
Dermol 1136.
Derrid 1647.
Desinfectol 996.
Desmotropie 62.
Desmotroposantonin 1625
Desoxyamalins. 1593.
Desoxybenzoin 1027.
Desoxycholsäure 1864.
Desoxycoffein 1592.
Desoxyguanin 1873.
Desoxystrychnin 1391.
Desoxytheobromin 1587.
Desoxyxanthin 1873.
Dessertwein 224.
Deuteroalbumose 1789.
Deuteropin 1529.

Deuterotoxine 1811.
De Vry'sche Chininpr. 1550.
Dextran 872.
Dextrin 873.
Best. in Kindermehl 862.
— käufl. 874.
— künstl. 873.
— officin. 874.
— reines 875.
— Schwefels. 884.
Dextronsäure 519, 875.
Dextrose 880.
— Best. neb. Lävulose in Wein 244.
Dextrosecarbons. 520.
Dextrosephenylhydrazon 886.
Diacetamid 589.
Diacetanilid 958.
Diacetin 275.
Diacetonamin 337.
Diacetyl 339.
Diacetylbernsteinäther 617.
Diacetylbrenzcatechin 1005.
Diacetylcholsäure 1863.
— cyanid 529, 586.
Diacetyldioxyphenanthren 1498.
Diacetyllactucerol 1296.
Diacetylmethysticin 1657.
Diacetylmorphin 1498.
Diacetylresorcin 1008.
Diacetylen 142.
Diäthoxychlorpurin 798.
Diäthoxyoxycoffeïn 1597.
Diäthyl 28.
— äsculetin 1684.
— amin 709.
— anilin 956.
— benzol 944.
— dioxyazobenzol 986.
Diäthylenalkohol 270.
Diäthylendiamin 714.
Diäthylessigsäure 431.
Diäthylglycocoll-Guajacol 1873.
Diäthylharnstoff 782.
Diäthylhydrazin 716.
Diäthylketon 338.
Diäthylphosphors. 604.
Diäthylsulfat 596.
Diäthylsulfon 302.
— -Dimethylmethan 291.
Dialdehyde 331.
Dialkyle 92.
Dialkylbenzoësäuren 942.
Dialkylbenzole 942.
Dialkylimide 706.
Dialkylphenylamine 956.
Diallyl 139.
Diallylamin 709.
Diallylaminharnstoff 772.
— hexasulfid 276.
— sulfid 691.
— thioharnstoff 772.
Diallylen 142.
Dialursäure 795.
Diamid 413.
Diamidobenzole 961.
Diamidocaprons. 433.
Diamidodiphenyl 968, 1118.
Diamidoessigs. 433.
Diamidonaphtol 1128.
Diamidonitrophenol 984.
Diamidophellandren 1205.
Diamidophenol 986.
Diamidopropionsäure 417.
Diamidotoluole 961.
Diamidovalerians. 421.
Diamin 413.
Diamine 704, 713, 961.
Diamylketon 338.
Dianhydrolupiniu 1469.
Dianthin 1155.
Diaphtherin 1349.
Diarsoniumjodide 710.
Diastase 196, 1803.
— Best. des Fermentativvermögens 1804.
Diaterebins. 530.
Diaterpenyls. 530.
Diazoamidobenzol 965.
Diazoamidoverb. 963.
Diazobenzol 964.
Diazobenzolkalium 962.
— sulfosäure 307, 964.
Diazoessigsäure 413.
Diazoguanidinnitrat 785.
Diazomethan 778.
Diazoniumsalze 962.
Diazooxyacrylsäureäther 1856.
Diazophenetolchlorid 986.
Diazoresorcin 1008.
Diazoverb. 961.
Dibenzalerythrit 280.
Dibenzoylhydrocoton 1649.
Dibenzoylmorphin 1498.
Dibenzyl 1118.
— amin 960.
Dibromäsculin 1683.
Dibromäthane 175.
Dibromapophyllin 1525.
Dibrombenzole 947.
Dibrombernsteins. 480, 525.
Dibrombrenzweins. 571.
Dibrombrucin 1399.
Dibromcampher 1249.
Dibromcaprons. 702.
Dibromcinchonin 1568.
Dibromcytisin 1466.
Dibromcotinin 1381.
Dibromessigs. 410.
Dibromeugenol 1215.
Dibromgallussäure 1086.
Dibromhämatoxylin 1754.
Dibromhydrin 275, 690.
Dibrommalonsäure 532.
Dibrommenthon 1221.
Dibrommethan 159.
Dibromoxyconicein 1378.
Dibrompilocarpin 1473.
Dibrompropylalkohol 690.
Dibromquercetin 1718.
Dibromsenföl 771.
Dibromstearins. 698.
Dibromverbindungen siehe auch Verb. selbst.
Dibromzimmts. 1101.
Dibutyraldin 1377.
Dibutyrylphloroglucin 1634.
Dicarbonsäuren 463.
Dicarbopyridins. 1331.
Dicetylmalonsäure 490.
Dichininsulfat 1546.
Dichinolin 1342.
Dichloracetessigäther 617.
Dichloraceton 566.
— cyanhydr. 566.
Dichloräthan 168, 170.
Dichloräther 299.
Dichloräthylen 172.
— dichlorid 172.
Dichlorallylen 329.
Dichlorbenzole 947.
Dichlorbrucin 1399.
Dichlorcampher 1249.
Dichlorcinchonin 1568.
Dichloressigsäure 321, 408.
— Aethyläther 322.
Dichlorfluorescein 1155.
Dichlorhydrin 690.
Dichlorhypoxanthin 800.
Dichlorisochinolin 1355.
Dichlormethan 148.
Dichlornaphtalin 1122.
Dichlornaphtochinon 1120.
Dichloroxyisobutters. 566.
Dichlorpropylalk. 690.
Dichlorpropylen 329.
Dicinchonin 1570.
Dicksaft 908.
Dicodeylmethan 1515.
Diconchinin 1564.
Dicotoin 1648.
Dicyan 717.
Dicyancodeïn 1512.
Dicyandiamid 740, 791.
Dicyanoxyisobutters. 566.
Dicyansäure 759.
Dierucin 669.
Diesbacher Blau 752.
Diffuseur 907.
Diffusionsbatterie 907.
Digallussäure 1088, 1091.

Digitalacrin 1644.
Digitaleïn 1643.
Digitaletin 1644.
Digitaligenin 1643.
Digitalin 1637, 1642.
— deutsch. 1639.
— kryst. 1638.
— Nachw. 1644.
— passiv. 1643.
— v. Homolle 1638.
— v. Nativelle 1638.
Digitalinum verum 1642.
Digitalinsäure 1644.
Digitaliretin 1644.
Digitaloin 1644.
Digitaloinsäure 1644.
Digitalosamin 1644.
Digitalose 1643.
Digitin 1643.
Digitoflavon 1643.
Digitogenin 1642.
Digitogensäure 1642.
Digitonin 1642.
Digitophyllin 1641.
Digitosäure 1642.
Digitoxigenin 1641.
Digitoxin 1640.
— Bestimmung 1641.
Digitoxose 1641.
Digitsäure 1642.
Diglycolamids. 408.
Diglycolsäure 407.
Diheptylessigsäure 438.
Dihexylketon 338.
Dihomocinchonin 1570.
Dihydroapoharmin 1471.
Dihydroarecaidin 1488.
Dihydrocarveol 1002.
Dihydrocarvon 1170.
Dihydrochinazoline 1357.
Dihydrochinolin 1342.
Dihydroisoapiol 1688.
Dihydronaphtalin 1122.
Dihydroorthoxylol 1675.
Dihydroparacymol 1168.
Dihydrophtalsäure 1058.
Dihydropyridin 1337.
Dihydroresorcin 1008.
Dihydrostrychnin 1391.
Dihydrostrychnolin 1392.
Dihydroterephtalsäure 1059.
Dihydrothebaïn 1516.
Dihydroxylchinin 1539.
Diimidoamidophenol 984.
Diimidonaphtol 1128.
Diisoamylen 132.
Diisobutylketon 338.
Diisopren 1171, 1298.
Diisopropylketon 338.
Diisothiocyans. Kalium 765.
Dijodacetylen 166.
Dijodäthane 176.
Dijodcarbazol 1118.
Dijodessigsäure 410.
Dijodmethan 160.
Dijodnaphtol 1126.
Dijodoform 165.
Dijodpapaverin 1518.
Dijodparaphenolsulfosäure 993.
Dijodphenoljod 974.
Dijodsalicylsäure 1077.
— Methyläther 1077.
Dijodsalicylsaures Natr. 1077.
Dijodsaligenin 1023.
Dijodsalol 1076.
Dijodresorcinsulfos. Kal. 1009.
Dijodthioresorcin 1009.
Dijodvinylamin 1856.
Dikabrot 436.
Dikafett 658.
Diketohexamethylen 1008.
Diketone 339.
Diketonsäuren 563.
Dilactamidsäure 417.
Dilactylsäure 502.
Dilemblätteröl 1227.
Dilitursäure 795, 797.
Dillapiol 1211, 1688.
Dillisoapiol 1688.
Dilläl 1211.
Dimethoxycinchonins. 1519.
Dimethoxylstrychnin 1400.
Dimethyl 95.
— acetal 317.
— acrylsäure 696.
— äsculetin 1684.
— äthylcarbinol 262.
— alloxan 1593.
— amidoantipyrin 1354.
— — azobenzol s. I. anorg. Thl., S. 613.
— amidobenzole 961.
— amidoessigs. 412.
— amin 708.
— anilin 956.
— anthracen 1135.
— arsenoxyd 358.
— benzoësäuren 1057.
— benzol 943.
— bernsteins. 488.
— carbinol 257.
— colchicinsäure 1413.
— coniin 1377.
— cumarin 1104.
— cytisin 1466.
— dioxychinon 1663.
— essigsäure 420.
— fumarsäureanhydrid 1332.
— furfuran 914, 1337.
Dimethylglycocoll 412.
— harnsäure 1587.
— hydrazin 716.
— keton 335.
— malonsäure 488.
— malonylharnstoff 1591.
— morphin 1512.
— naphtalin 1128.
— naphtol 1625.
— oxamid 1593.
— oxychlorpurin 799.
— parabans. 1592.
— paradiamidobenz. 961.
— phenole 997.
— phenylisopyrazolon 1349.
— phloroglucin 1020.
— piperazin 714.
— piperidin 1486.
— protocatechus. 1084.
— pyrazin 276.
— pyridine 1334.
— pyrogallol 1731.
— pyrogallolacrylsäure 1489.
— pyrrol 1337.
— strychnin 1390.
— sulfat 596.
— sulfon 302.
— thiophen 1337.
— uramil 1591.
— xanthin 799, 1585.
Dimilchsäure 502.
Dimorphylmethan 1515.
Dinaphtole 1124, 1125, 1625.
Dinaphtyl 1122, 1138.
Dinatriumglycol 270.
Dinicotinsäure 1332.
Dinitroamidophenol 984.
— anissäure 1079.
— anthrachinon 1130.
— arbutin 1689.
— benzole 950.
— brucin 1399.
— cellulose 838.
— chinin 1538.
— chrysin 1659.
— dextrin 875.
— dibromfluoresceïn 1155.
— dimethylbutylbenzaldehyd 951.
— dimethylbutylbenzolazoimid 951.
— isopropan 426.
— kresol 994.
— — Salze 994.
— naphtalin 1122.
— naphtol 1125.
— nonan 700.
— orthokresolkalium 995.

Dinitroparaamidobenzoësäure 1079.
— phenole 982.
— propan 420, 597.
— salicylsäure 1066.
— stärke 846.
— strychnin 1389.
— strychnol 1389.
— strychnolcarbonsäure 1389.
— thiophen 950.
— toluol 950.
Dinitrosoresorcin 1153.
Dinitroveratrol 1525.
Dioctylessigsäure 440.
Dioctylmalons. 490.
Diolalkohol 1226.
Diolefine 138.
Diolsäure 1226.
Dionin 1515.
Diorsellinsäure 1085, 1318.
— Erythritäther 1318.
Dioscorin 1611.
Diosmin 1698.
Diosphenol 1226.
Dioxime 339.
Dioxindol 1115.
Dioxyaceton 274.
Dioxyacetophenon 1038.
Dioxyadipinsäure 562.
Dioxyäthylenbernsteinsäure 534.
Dioxyanthrachinone 1131.
Dioxybenzaldehyd 1033.
Dioxybenzaldehyde 1034.
Dioxybenzoësäuren 1083.
Dioxybenzol 1004.
Dioxybenzophenon 1154.
Dioxyberberin 1435.
Dioxybernsteinsäure 533.
Dioxybuttersäure 517.
Dioxycaprons. 517.
Dioxycumarine 1106.
Dioxydicarbonsäure 532.
Dioxydiphenylenketoxyd 1752.
Dioxyessigsäure 515.
Dioxyfettsäuren 515.
Dioxyflavon 1659.
Dioxyglutarsäure 562.
Dioxyhexamethylen 1012.
Dioxyisonicotins. 573.
Dioxykorksäure 562.
Dioxymalonsäure 532.
Dioxymesitylen 1013.
Dioxymethylanthrach. 1135.
Dioxymorphin 1497.
Dioxynaphtalin 1127.
— dicarbonsäure 1528.
Dioxynaphtochinon 1128.
Dioxynicotins. 1331.
Dioxypalmitins. 517.
Dioxyphenanthren 1498.
Dioxyphenylessigsäure 1084.
Dioxyphtalsäure 1525.
Dioxypropionsäure 516.
Dioxypyridine 1329.
Dioxypyrimidin 1798.
Dioxysebacinsäure 562.
Dioxysparteïn 1385.
Dioxystearins. 517, 674, 698.
Dioxytoluol 1012.
Dioxyundecylensäure 1872.
Dioxyvalerians. 517.
Dioxyweinsäure 563.
Dioxyxanthon 1752.
Dioxyzimmtsäuren 1105.
Dipenten 141, 1171, 1218.
— dichlorhydr. 1172, 1183.
— dihydrojodid 1218.
— hydrobromid 1183.
— nitrosylchlorid 1172.
Diphenetolharnstoff 982.
Diphenol 974.
Diphenole 974.
Diphensäure 1137.
Diphenyl 1118.
— äthan 1118.
— äthylen 1119.
— äthylendiamin 714.
— amin 959.
— aminblau 960, 1045.
— aminorange 960.
— benzol 1118
— chinoxalin 1357.
— gruppe 1117.
— guanidin 959.
— harnstoff 956.
— hydrazin 968.
— jodoniumhydroxyd 947.
— jodoniumjodid 947.
— keton 1037.
— methan 1118.
— oxyd 982.
— rosanilin 1144.
— thioharnstoff 959.
— tolylmethan 1141.
Diphenylenketon 1130.
Diphenylenketonoxyd 1076.
Diphenylenmethan 1119.
Diphenylin 968.
Diphtherieantitoxin Behring 1810.
Diphtherieheilserum 1810.
Dipicolinsäure 1332.
Dipiperideïn 1486.
Dipropargyl 142.
Dipropargyloctobromid 142, 933.
Dipropionylcyanid 586.
Dipropylketon 338.
Dipulvinsäure 1321.
Dipyridin 1326.
Dipyridyl 1326.
Dipyridyldicarbons. 1384.
Disaccharide 827, 877.
Disacryl 692.
Disalicylpyrogallol 1019.
Disulfoxyde 969.
Ditaalkaloide 1406.
Ditaïn 1406.
Ditamin 1406.
Ditereben 1182.
Diterpene 1175.
Dithion 1078.
Dithiosalicyls. 1077.
— Lithium 1078.
— Natrium 1078.
— Wismuth 1078.
Dithymoldijodid 1001.
Ditolyl 1118.
Diuretin 1588.
Divaricatsäure 1321.
Divicin 1468.
Dividivigerbsäure 1095.
Divinyl 141.
Diweinsäure 537.
Dizimmtsäuren 1102.
Dodecan 93, 96.
Dodecylen 128.
Döglingsäure 700.
Dokosan 93.
Donné'sche Eiterprobe 820.
Doppelaldehyde 331.
Doppelketone 339.
Dormiol 1871.
Dostenöl 1199.
— cretisches 1199.
Dotterplättchen 1795.
Dotterstoffe 1795.
Drachenblut 1273.
Dracoalban 1273.
Dracoresen 1273.
Dracoresitannol 1273.
Dragendorff's Reagens 1368.
Drehung, specif. 80.
Drehungsconstante 80.
Drehungsvermögen 80.
— moleculares 80.
Dreifach-Chlorkohlenstoff 173.
Drimin 1648.
Drimol 1648.
Droserafarbst. 1751.
Drupose 1735.
Drusenbranntwein 195.
Dualin 603.
Dualistisches System 25.
Duboisin 1458.
Dünnsaft 907.

Dulcamaretin 1735.
Dulcamarin 1461, 1735.
Dulcin 285, **981.**
Dulcit 285.
Dulcitan 285.
Dulcitmanna 285.
Dulcose 285.
Duotal 1006.
Durol 944.
Durylsäure 1058.
Dynamit 603.
Dynamogen 1834.
Dysalbumose 1789.
Dyslysin 1863.

E.

Eau végeto-minérale de Goulard 385.
Eberwurzelöl 1240.
Ebonit 1299.
Ebullioskop 212.
Ecballin 1663.
Ecbolin 1603.
Ecgonin 1479, 1876.
— äther 1478.
Ecgoninsäure 1479.
Echicerin 1660.
Echikautschin 1660.
Echinopsin 1610.
Echiretin 1660.
Echitamin 1406.
Echitammoniumhydr. 1406.
Echiteïn 1660.
Echitenin 1407.
Echitin 1660.
Echtblau 1145.
Echtgelb 1148.
Echtgrün 1153.
Echtroth 1156.
Edeltannenöl 1188.
Eichelzucker 288.
Eichenbitter 1679.
Eichengerbsäure 1311.
Eichenholzgerbsäure 1311.
Eichenholzkreosot 1015.
Eichenphlobaphen 1311.
Eichenroth 1311.
Eidotter 994.
Eieralbumin 1778, 1877.
— kryst. 1779.
Eierglobulin 1796.
Eieröl 653.
Eigelb, Erk. 994.
Eigenschaften, physikalische, d. org. Verbind. 71.
Eigon 1784.
Eikonogen 1127.
Eikosan 93.
Eisenäthylat 202.
Eisenalbuminat 1780.
Eisenalbuminsäure 1782.
Eisenbeize 388.
Eisenchininucitrat 1557.
Eisenleberthran 652.
Eisenoleat 699.
Eisenpepton 1821.
Eisensaccharat, I. anorg. Thl. 805.
Eisenseife 699.
Eisenweinstein 557.
Eisessig 354.
Eiter im Harne 819.
Eiweiss 1778.
— Best. im Harn 1786.
— Nachw. im Harn 1785.
— krystallis. **1779**, 1784, 1795.
— reagenzpapier 1786.
Eiweisskörper 1772.
— Best. im Biere 249.
— Best. in d. Pflanz. 1794.
— wasserlösliche 1777.
Eiweisspepton 1818.
Eka-Jodoform 165.
Ekrasit 995.
Elaïdinprobe 664.
Elaïdinsäure 698.
Elaïdinseife 454.
Elaïnsäure 697.
Elaïnseife 454.
Elastin 1801.
Elaterid 1663.
Elaterin 1663.
Elaterinsäure 1663.
Elaterinsäureanhydrid 1663.
Elaterium 1663.
Elateropikrin 1663.
Elayl 129.
Elaylchlorür 170.
Elaylum chlorat. 170.
Elektricität, Einw. 70.
Elektrische Leitfähigkeit 82.
Elektrisches Gerbverfahren 1307.
Elektrochem. Theorie 26.
Elektrolyte 82.
Elementaranalyse 5.
— auf nassem Wege 10.
— qualitat. 5.
— quantitat. 7.
Elemente, organische 4.
Elemiharz 1276.
Elemiöl 1276.
Elemisäure 1276.
Eleopten 1161.
Elfenbein, künstl. 1299.
Ellagengerbsäure 1095.
Ellagsäure 1094.
Elutionsverf. 909.
Embeliasäure 1673.
Emeraldin 1145.
Emetin 1580.
— Best. in rad. Ipec. 1581.
Emodine 1137.
Emodinmethyläther 1137.
Emplastr. album coctum 461.
— adhaesiv. 699.
— Ceruss. 461.
— diachylon spl. 460.
— fusc. 462.
— lithargyr. spl. 460.
— matris fusc. 462.
— Plumbi 460.
Emulsin 1802.
Enallochrom 1682.
Enantiomorph 80.
Endermol 1382.
Enfleurage 1160.
Enkephalin 1799.
Enlevage 472.
Enolform 62.
Entfärbungspulver 110.
Entflammungspunkt des Petroleums 105.
Entsäuerungspulver 110.
Entscheinungspulver 1123.
Entzündungspunkt des Petroleums 107.
Enzian, Nachw. 1622.
Enzianbitter 1653.
Enzyme 251, **1802.**
Eosin 1155.
— wasserlösl. 1155.
Eosinscharlach 1155.
Eosot 1016.
Ephedrin 1458.
Epheuglycosid 1698.
Epicarin 1127.
Epichlorhydrin 275.
Epiguanin 801.
Episarkin 800.
Epithelien im Harn 818.
Erbsenstärke 857.
Erdharze 115, 1287.
Erdmandelöl 670.
Erdmann'sches Reag. 1368.
Erdnussöl 669.
Erdöl 97.
— amerikan. 97, **104.**
— von Baku 115.
— kaukasisches 115.
Erdölsäuren 116.
Erdpech 1290.
Erdwachs 108, 110.
Erechthitisöl 1205.
Ergosterin 684.
Ergotin 1603.
Ergotinin 1604.
Ergotininsäure 1606.

Ergotsäure 1606.
Ericinol 1699, 1735.
Ericolin 1699.
Erigeronöl 1205.
Eriodyctionsäure 1673.
Erlanger Blau 752.
Erlengerbsäure 1317.
Erlenroth 1317.
Erstarrungspunkt d. Fette 637.
Erucasäure 700.
Erucin 1678.
Erysimin 1735.
Erysipelin 1619.
Erythren 141.
Erythrin 279, 1085, 1318.
— (Farbst.) 1155.
Erythrinsäure 1318.
Erythrit 279.
— Erkennung 280.
Erythritsäure 517.
Erythrocentaurin 1667.
Erythrodextrin 846, 873.
Erythroglucin 279.
Erythroglucins. 517.
Erythrolaccin 1277.
Erythroleïn 1759.
Erythroleïns. 1758.
Erythrolitmin 1759.
Erythrooxyanthrachinon 1131.
Erythrophleïn 1535.
Erythrophleïns. 1536.
Erythrophyll 1744, 1749.
Erythroresitannol 1273.
Erythroretin 1677.
Erythrose 280.
Erythrosin 1155.
Erythroxylin 1476.
Erythrozym 1720.
Esbach's Eiweissbest. 1786.
Eschscholtziabasen 1531.
Esenbeckin 1615, 1678.
Eseramin 1465.
Eseridin 1464.
Eserin 1461.
— Salze 1463.
Eserinblau 1462.
Eserolin 1462.
Espenholztheer 372.
Essence de Bigarade 1192.
— de Mirbane 949.
— de petit grain 1194.
Essig 363.
— reiner 369.
Essigäther 611.
Essigalkohol 335.
Essigbildner 365.
Essigessenz 363.
Essiggährung 256, 364.
Essiggut 364.
Essigmutter 365.
Essignaphta 611.
Essigsäure 353.
— reine 354.
— verdünnte 361.
— Best. 359, 362.
— Best. im Essig 367.
— Best. im Weine 234.
— Erkennung 358.
— Gehaltstab. 360.
— Prüfung 359.
Essigsäure-Aethyläther 611.
— anhydr. 591.
— Benzyläther 1022.
— Borneoläther 1206.
— Butyläther 617.
— Cholesterinäther 683.
— Glycoläther 628.
— Hexyläther 618.
— hydrat 354.
— Isoamyläther 617.
— Isobutyläth. 617.
— Isopropyläth. 617.
— Methyläth. 611.
— Octyläth. 618.
— Propyläth. 617.
— Zimmtäther 1098.
Essigsäurereihe 340.
Essigsaure Salze 373.
— Erk. 358.
Essigsaures Alumin. 393.
— — gelöstes 394.
— — trockenes 397.
— Ammonium 373.
— — gelöstes 380.
— Baryum 381.
— Blei 381.
— — basisch 383.
— — basisch einf. 384.
— — — fünff. 385.
— — — halb. 384.
— — — zweif. 384.
— — neutral 381.
— Cadmium 388.
— Calcium 380.
— Chrom 393.
— Eisenoxyd 388.
— — basisches 389.
— — gelöst 389.
— — neutral 388.
— Eisenoxydul 388
— Kalium 374.
— — gelöst 376.
— Kobalt 388.
— Kupfer 398.
— — basisch 400.
— — — einf. 400, 401.
— — — halb. 400, 402.
— — — zweif. 400, 401.
— Kupfer-Calcium 402.
— Kupferoxydul 398.
— Lithium 380.
— Magnesium 386.
— Mangan 393.
Essigsaures Natrium 377.
— Nickel 388.
— Quecksilberoxyd 404
— Quecksilberoxydul 403.
— Silber 404.
— Strontium 381.
— Uranoxyd 397.
— Wismuth 380.
— Zink 386.
Essigständer 365.
Ester 591.
— basische 628.
— neutrale 591, 628.
— saure 591.
Estragol 1208, 1211.
Estragonöl 1211.
Ethane 86, 88.
— normale 92.
Etiolin 1750.
Eucain A 1484.
Eucain B 1454.
Eucalin 928, 929.
Eucalypten 1197.
Eucalyptol 1197.
Eucalyptoresorcin 1009.
Eucalyptusöl 1197.
Eucarvol 1002.
Eucasin 1790.
Euchinin 1561.
— gerbsaures 1561.
Euchron 1060.
Euchronsäure 1060.
Eudoxin 1154.
Eugallol 1019.
Eugenol 1214.
— acetamid 1215.
— bromid 1215.
— Chinin 1561.
— Kalium 1214.
Eugenolmethyläther 124
Eugenotylalkohol 1023.
Eugensäure 1214.
Eugetinsäure 1215.
Euglenaroth 1772.
Eulactol 1790.
Eulyptol 1069.
Eupatorin 1615.
Euphorbium 1286.
Euphorbon 1287.
Euphorin 957.
Euphtalmin 1453.
— Salze 1454.
Eupion 1298.
Eupitton 372, 1018.
Eupittonsäure 1018.
Eurhodine 1150.
Eurhodole 1150.
Europhen 1001.
Eurostose 1823.
Eurybin 1735.
Euxanthinsäure 1751.
Euxanthon 1752.

Euxanthonsäure 1752.
Everniin 872.
Everninsäure 1085, 1319.
Evernsäure 1319.
Evodiaöl 1239.
Evonymin 1678, 1699.
Evonymit 285.
Exalgin 958.
Excretin 685.
Exhaustor 135.
Exodyne 958.
Extractbest. im Biere 248.
— im Weine 226.
Extractgehalt der Würze 250.
Extracttabelle f. Wein 227.
Extract. carnis 1822.
— ferri pomat. 527.
— Malti 1804.
— plumbi 385.
— saponac. urinae 779.
— Saturni 385.
— secalis cornut. 603.
Extraits 1160.

F.

Fabianafarbstoff 1761.
Façonbranntwein 195.
Façonweine 241.
Fällung, fract. 344.
— partielle 344.
Fäulniss 256.
Faex vini 541.
Fakerit 995.
Faktis 1301.
Fangkallafett 436.
Farbe org. Verb. 83.
Farben, adject. 1736.
— substant. 1736.
Farbenlacke 1736.
Farbharze 1256.
Farbstoffe, Nachw. in der Butter 642.
Farinzucker 906, 909.
Fastice 1301.
Favier's Sprengst. 1877.
Federharz 1296.
Fehling'sche Kupferl. 838.
Feigenwachs 627.
Feinsprit 198.
Fel tauri depurat. 1862.
Fel tauri inspissat. 1862.
Feldpoleyöl 1200.
Feldthymianöl 1200.
Fellinsäure 1861.
Fenchelöl 1210.
Fenchen 1172.
Fenchensäure 1172.
Fenchol 1210.
Fenchou 1210, 1226.
Fenchonoxim 1210, 1226.
Fenchylalkohol 1210, 1226.
Fenchylchlorid 1210.
Fermente 251.
— diastatische 256.
— eiweissartige 1802.
— geformte 251.
— nicht organis. 251.
— organisirte 251.
— pflanzliche 252.
— thierische 252.
— ungeformte 1802.
Fermentole 1158.
Fernambukholz, Nachw. 1766.
Ferratin 1782.
Ferratose 1782.
Ferrhämin 1834.
Ferricyan 745.
— Kalium 754.
— Natrium etc. 757.
— Verbindungen 745.
— Wasserstoff 755.
Ferridcyankalium 754.
Ferrideisencyanür 751.
Ferriferrocyanid 751.
Ferripyrin 1353.
Ferrocyan 745.
— Ammonium 750.
— Baryum 750.
— Blei 750.
— Cadmium 751.
— Calcium 750.
— Eisen 751.
— Kalium 746.
— Kobalt 751.
— Kupfer 754.
— Mangan 754.
— Magnesium 750.
— Natrium 750.
— Nickel 751.
— Quecksilber 754.
— Silber 754.
— Strontium 750.
— Wasserstoff 748.
— Zink 750.
Ferrocyanide 746.
Ferrocyanverbind. 745.
Ferroeisencyanüre 749.
Ferro-Ferri-Ferrocyanid 755.
Ferrohämol 1834.
Ferrokaliumeisencyanür 749.
Ferropyrin 1353.
Ferrum acetic. sicc. 388.
— albuminat. 1780.
— borussic. 751.
— caseïnatum 1791.
— citricum 579.
— — ammoniat. 580.
— — effervesc. 582.
— cyanatum 751.
— malicum 527.
— oleïnicum 699.
Ferrum peptonat. 1821.
— pyrophosph. c. Ammon. citr. 580.
— pyrophosph. c. Natr. citr. 582.
— zooticum 751.
Ferulasäure 1105.
Fettbest. in der Milch 1838.
Fette 630.
— Bestimmung 632.
— pflanzl. 654.
— thierische 638.
— Untersuch. 633.
Fettextractionsapparat 1839.
Fettharze 1256.
Fettkörper 48, 89.
Fettsäuren 340.
— Schmelz- und Erstarrungspunkte 638.
— Trennung 343.
Fettsäurereihe 340.
Feuerlauge 448.
Feuillin 1678.
Fibrine 1792.
Fibrine-Christia 1859.
Fibrinferment 1792.
Fibrinogen 1795.
Fibrinogene Subst. 1792, 1795.
Fibrinoplast. Subst. 1792, 1795.
Fibrinpepton 1818.
Fibroin 1801.
Ficarin 1678.
Fichtelit 1138.
Fichtenharz 1268, 1875.
Fichtennadelöl 1188.
Fichtenrindengerbs. 1312.
Fichtenroth 1312.
Ficocerylalkohol 1871.
Ficocerylsäure 1871.
Filicin 1634.
— Bestimmung 1635.
Filicinsäure 1635.
Filixgerbsäure 1312.
Filixöl, äther. 1313.
Filixroth 1312.
Filixsäure 1634.
Fischgift 1618.
Fischleim 1858.
Fischthran 653.
Fisetin 1701.
Fisetol 1702.
Flachsdotteröl 680.
Flavanilin 958.
Flavaspidsäure 1635.
Flaveanwasserstoff 718.
Flavon 1659.
Flavopannin 1637.
Flavophenin 1157.
Flavopurpurin 1135.

Flechtenchrysophansäure 1322.
Flechtensäuren 1318.
Flechtenstärke 867.
Fleckwasser 102.
— Brönner's 102.
Fleischbasen 1613.
Fleischextract 1822.
— vegetabil. 1823.
Fleischlösung von Leube 1822.
Fleischmilchsäure 512.
Fleischpepton, Kemmerich 1818, 1821.
Fleischsäure 1823.
Fleischsaft Puro 1823.
Flemingin 1752.
Fliederbeeren, Nachw. 1766.
Fliederduft 1187.
Florentiner Flaschen 1159.
Florentiner Lack 1743.
Flores Benzoës 1040.
Fluavil 1303.
Fluoralbumin 1784.
Fluoran 1155.
Fluoranthen 1138.
Fluorbenzoësäure 1045.
Fluoren 1119.
Fluoresceïn 1154.
Fluorsubstitutionsproducte des Methan 166.
Fluss, schwarzer 543.
— weisser 543.
Form, Enol- 62.
— fumaroide 60.
— Hydroxyl- 62.
— Keton- 62.
— maleïnoide 60.
— labile 62.
— pseudomere 62.
— stabile 62.
Formal 313.
Formaldehyd 308.
— Nachweis 311.
Formaldehydeiweiss 1783.
Formaldehydglutin 1856.
Formaldehydlösung 309.
Formaldehydprocess 1141.
Formalin 309.
Formalith 311.
Formaloin 1632.
Formamid 588.
— Quecksilber 588.
Formanilid 956.
Formeln, Ableitung 15.
— allgemeine 65.
— Constitutions- 22.
— empirische 20.
— rationelle 21.
— Structur- 22.
Formiate 351.
Formin 312.
Formol 309.
Formonetin 1713.
Formonitril 742.
Formophenetidid 986.
Formopyrin 1353.
Formosazon 877.
Formose 877.
Formoxim 309.
Formoxylhydrat 346.
Formylchloridoxim 743.
Formylessigsäure 1350.
Formylsäure 346.
Formyltrichlorid 149.
Formyltrihydrat 348.
Formyltrijodid 161.
Formylum tribromat. 159.
— trichlorat. 149.
— trijodat. 161.
Fragarianin 1735.
Fragarin 1735.
Fragilin 1323.
Frangulin 1137, **1699**.
Frangulinsäure 1137, **1700**.
Franzbranntwein 195, **218**.
Fraxetin 1701.
Fraxetinsäure 1701.
Fraxin 1701.
Fraxinin 283.
Fraxinusgerbsäure 1317.
Froehde'sches Reagens 1368.
Froschlaichpflaster 461.
Fruchtessig 366.
Fruchtgelee, Nachw. der Gelatine 1857.
Fruchtsäfte, Prüfung 1771.
Fruchtzucker 899.
— Synthese 881.
Fructose 899.
Fuchsin 1142.
— Nachw. 1142, 1766, **1771**.
Fuchsin-S. 1143, 1770.
Fuchsinrückstand 1140.
Fuchsinschmelze 1140.
Fuchsinschweflige Säure **307**, 1143.
Fucose 283.
Fucusol 913.
Füllen d. Seife 448, 449.
Fulminantin 604.
Fulminate 742.
Fulmination **1167**, 1184.
Fulminursäure 743.
Fumarin 1533.
Fumaroid 60.
Fumarsäure 524, 1871.
Furan 939.
Furanaldehyd 912.
Furfuralkohol 913.
Furfuran 913, **939**.
— carbonsäuren 565.
— dicarbonsäuren 565.
Furfurol 282, **912**.
— reaction 826.
Furol 912.
Fuscosclerotinsäure 1606.
Fuselöl 198, **260**.
— Best. im Branntwein 219.
Fustin 1701.

G.

Gadinin 1619.
Gadinsäure 651.
Gährung 251.
— alkoholische 253.
— im engeren S. 251.
— im weiteren S. 251.
— schleimige 256.
— weinige 253.
Gährungsamylalkohol 260
Gährungsbutters. 417.
Gährungsbutylalkohol 258
Gährungscaprons. 431.
Gährungscaproylalk. 263.
Gährungserreger 251.
Gährungsgummi 872.
Gährungshexylalk. 263.
Gährungsmilchsäure 499.
Gährungsprobe des Harn 889.
Gährungstheorien 254.
Gährungswidrige Subst. 252.
Gänsefett 650.
Gänsegalle 1864.
Gaïdinsäure 697.
Galactan 872, 876.
Galactin 872, 1835.
Galactit 1710.
Galactonsäure 519.
Galactose 921, **925**.
Galambutter 659.
Galangin 1656.
Galanginmethyläther 187
Galbanum 1284, 1875.
Galbaresinotannol 1285.
Galgantöl 1240, 1874.
Galipen 1241.
Galipidin 1580.
Galipin 1579.
Galipol 1241.
Galipot 1268.
Gallacetophenon 1019.
Gallactucon 1296.
Gallal 1087.
Gallanol 1088.
Gallate 1087.
Galleïn 1155.
Galle 1861.
— einged. 1862.
— gereinigte 1862.
— krystall. 1862.
Gallenbestandth. 1861.

Gallenfarbst. 1865.
— Nachw. 1865, **1866.**
Gallenpigmente 1865.
Gallenreact., Gmelin'sche 1865.
— Pettenkofer's 1862.
Gallensäuren 1863.
— Nachw. im Harn 1865.
Gallensäurereact. 1862, 1865.
Gallensteine 1867.
Gallerte, veget. 871.
Gallicin 1088.
Gallisin 229, **883.**
Gallisiren d. Weins 223.
Gallobromol 1086.
Gallocyanin 1150.
Gallseife 1862.
Gallusgerbsäure 1088.
Gallussäure 1085.
— anilid 1088.
— -Methyläther 1088.
— toluidid 1088.
Gallussaures Aluminium 1087.
— Quecksilber 1088.
— Wismuth 1087.
Gambir-Catechu 1295.
Ganga Churrus 1612.
Ganzstoff 828.
Garancin 1132.
Gardeniafarbstoff 1761.
Gardenin 1678.
Gardschanbalsam 1262.
Gasäther 100.
Gasglühlicht s. I. anorgan. Thl. 494.
Gasolen 100.
Gasolin 100.
Gastheer 137.
Gastrolobin 1735.
Gaswasser 134, **137.**
Gaultheriaöl 1227.
Gaultherin 1702.
Gaultherylen 189.
Gedanit 1290.
Geigenharz 1269.
Geïn 1678.
Geïnsäure 1868.
Geissospermin 1407.
Gelatine 1857, 1858.
Gelb, indisches 1751.
Gelose 872.
Gelsemin 1600.
— harzartiges 1600.
Gelseminin 1601.
Gelseminsäure 1600, 1684.
Genièvre 218.
Genisteïn 1756.
Gentianablau 1144.
Gentianin 1652.
Gentianose 929, 1873.
Gentiansäure 1652.
Gentiobiose 1873.
Gentiogenin 1653.
Gentiol 1653.
Gentiopikrin 1653.
Gentiseïn 1652.
Gentisin 1652.
Gentisinaldehyd 1033.
Gentisinsäure 1083.
Geocerinsäure 442.
Geoffroyin 1467.
Georetinsäure 490.
Georgine 1147.
Geosot 1006.
Geranial 1178.
Geraniin 1678.
Geraninin 1678.
Geraniol 1176.
— künstl. 1232.
— acetat 1177.
— bromid 1177.
— Chlorcalcium 1176.
— chlorid 1177.
— formiat 1177.
Geraniumöl, eigentl. 1231.
— indisches 1232.
Geraniumsäure 1176.
Gerbereiverfahren 1307.
Gerber's Acidbutyrometer 1841.
Gerbsäure 1088.
— Quecksilberoxydul 1093.
— Salze 1093.
— Schätzung im Wein 237.
Gerbsäuren 1305.
— pathol. 1309.
— physiolog. 1308.
Gerbstoffe 1305.
— Best. 1309.
— eisenbläuende 1309.
— eisengrünende 1309.
Gerbverfahren, elektrisches 1307.
Gerontin 715.
Gerstenmalz 196.
Gerstenstärke 854.
Gerstenzucker 910.
Geruch, org. Verb. 84.
Geschmack, org. Verb. 84.
Geumbitter 1678.
Giftgrün 403.
Gin 218.
Gingerol 1678.
Gingkosäure 441.
Githagin 1725.
— Nachw. 1725.
Glandulae suprarenales 1809.
Glaucin 1533.
Glaucopikrin 1533.
Glessit 1290.
Gliadin 1794.
Globe-oil 112.
Globin **1797**, 1828.
Globularescin 1735.
Globularetin 1735.
Globularin 1735.
Globularitanns. 1735.
Globuli martial. 557.
Globulin 1794.
Globuline 1774.
Glonoin 602, 604.
Glucase 1807.
Glucinsäure 885.
Glucoheptit 287.
— heptose 930.
— nonit 287.
— nonose 931.
— octit 287.
— octose 931.
Gluconsäure **519**, 885, 913.
Glucose 880.
— inactive 898.
— links 898.
Glucosennin 1692.
Glucoside 1679.
Glucotannoide 1306.
Glutaconsäure 570.
Glutamin 487.
Glutaminsäure 487.
Glutarsäure 487.
Glutarsäureïmid 1484.
Gluten 1794.
— caseïn 1792.
— fibrin 1793.
Glutin 1854.
— pepton 1856.
Glutol 1857.
Glycerate 276.
Glycereïn 974.
Glyceride 275, **628.**
Glycerin 270.
— destill. 273.
— gereinigt 273.
— krystall. 273.
— raffinirtes 273.
— reines 273.
— Best. im Bier 248.
— Best. in Fetten 636.
— Best. im Rohglycerin 636.
— Best. in Seifen 451.
— Best. im Wein 231.
— Erk. 974.
— Gehaltstab. 277.
— Nachw. 1485.
— Prüfung 277.
Glycerinacetine 275.
Glycerinäther 276.
Glycerinaldehyd 274, 878.
Glycerinbromhydr. 275.
Glycerinchlorhydr. 274.
Glycerindichlorhydr. 275.
Glyceringährung 256.
Glycerinkitt 276.

Glycerinleim 1859.
Glycerinmonochlorhydr. 274.
Glycerinmonoformiat 346, 629, 689.
Glycerinnitrat 602.
Glycerinnitrit 274.
Glycerinoxydhydr. 271.
Glycerinphosphors. 275, 605.
— Salze 605.
Glycerinsäure 274, 516.
Glycerinschwefels. 274.
Glycerinseife 453.
Glycerintricarbons. 490.
Glycerintrichlorhydr. 275.
Glycerintricyanid 491.
Glycerose 878, 880.
Glyceryl 689.
— nitrat 602.
— tribromid 271.
— tricarbons. 490.
— tricyanid 491.
Glycidsäure 517.
Glycin 410.
Glycine 1704.
Glycobernsteins. 1702.
Glycocholsäure 1863.
Glycocoll 410.
— Phenetidin 989.
— Quecksilber 411.
Glycocumarsäurealdehyd 1722.
Glycocyamidin 786.
Glycocyamin 785.
Glycodrupose 1735.
Glycoformal 311.
Glycogen 867.
— Nachw. 868.
Glycogensäure 519.
Glycoheptonsäure 520.
Glycole 266.
Glycolacetat 628.
Glycoläther 269.
Glycolid 408.
Glycolignose 1735.
Glycolin 276.
Glycolsäure 498.
— Aethyläther 686.
— Aldehyd 332.
— anhydrid 408, 495.
Glycolsäurereihe 493.
Glycoluril 797.
Glycolursäure 797.
Glycolylguanidin 786.
Glycolylharnstoff 797.
Glycolylmethylguanidin 787.
Glyconsäure 519.
Glycoproteïde 1797.
Glycoresine 1256.
Glycosalicylaldehyd 1722.
Glycosamin 886.
Glycosan 884.
Glycosazon 886.
Glycose 880.
— hydrazon 886.
— -Schwefels. 884.
Glycoside 1679.
Glycosin 331, 885.
Glycoson 886.
Glycosoxim 886.
Glycosyringinaldehyd 1731.
Glycosyringinsäure 1731.
Glycovanillin 1696.
Glycovanillinsäure 1695.
Glycovanillylalkohol 1696.
Glycoweinsäure 561.
Glycuronsäure 322, 330, 563.
Glycyphyllin 1678, 1702.
Glycyrrhetin 1703.
Glycyrrhizin 1703.
— bitter 1704.
— harz 1704.
Glycyrrhizins. 1703.
— Ammonium 1703.
— Kalium 1703.
Glycyrrhizinum ammoniac. 1704.
— — käufl. 1704.
Glyoxal 331.
Glyoxalin 331.
Glyoxalsäure 515.
Glyoxim 331.
Glyoxylsäure 408, 515.
Gmelin'sche Gallenreact. 1865.
Gmelin'sches Salz 754.
Gnoscopin 1529.
Goabutter 657.
Goapulver 1136.
Godangwachs 1871.
Goldbraun 1148.
Goldgelb 994.
Goldruthenöl 1241.
Gonorol 1235.
Gooch'scher Tiegel 893.
Gossypetin 1752.
Gossypium depuratum 833.
Gossypol 1673.
Gossypose 928.
Goulard'sches Wasser 386.
Grahe'sche Probe 1542.
Graminin 866.
Granat 1147.
Granatanin 1584.
Granatenin 1584.
Granatgerbs. 1313.
Granatillöl 678.
Granatin 283, 1678.
Granatolin 1584.
Granatonin 1584.
Granatsäure 1584.
Granatwurzelbas. 1582.
Granatwurzelbas., Best. 1584.
Granulose 843.
Grasöl, indisches 1232.
Gratiolacrin 1705.
Gratioleretin 1705.
Gratioletin 1705.
Gratiolin 1704.
Gratioloin 1704.
Gratioloinsäure 1705.
Gratiosoletin 1705.
Gratiosoleretin 1705.
Gratiosolin 1704.
Greenhartin 1755.
Grenade 1142.
Grenadin 1142.
Grênat soluble 984.
Grenzkohlenwasserst. 88, 93.
Gris Coupier 1151.
Grönhartin 1755.
Grubengas 93.
Grünspan 400.
— blauer 401.
— destill. 399.
— französ. 401.
— grüner 402.
— krystall. 398.
— schwedischer 402.
Grundtypen 37.
Guacetin 1005.
Guacin 1678.
Guacyl 1006.
Guäthol 1006.
Guajacinsäure 1274.
Guajacol 1005.
— Aethylenäther- 1006.
— Benzoyl- 1006.
— Cinnamyl- 1006.
— Glyceryl- 1874.
— Phospho- 1006.
— Valeryl- 1006.
Guajacolcarbonat 1006.
Guajacolcarbonsäure 1034, 1083.
Guajacolsalol 1077.
Guajacolsulfosäure 1006.
Guajacylsäure 1274.
Guajakalkohol 1239.
Guajakbetaharz 1274.
Guajakblau 1274.
Guajakgelb 1274.
Guajakharz 1273.
Guajakharzsäure 1274.
Guajakholzöl 1239.
Guajaköl 1274.
Guajakonsäure 1274.
Guajaksäure 1274.
Guajamar 1874.
Guajasanol 1873.
Guajol 692, 1239.
Guajacolum benzoic. 1006.
— carbonic. 1006.

Guajacolum cinnamylicum 1006.
Guanamine 789.
Guanidin 784.
— rhodanwasserstoffs. 785.
Guanidinbuttersäure 1872.
Guanidinessigsäure 785.
Guanidinpropions. 787.
Guanin 800, 1873.
Guaranin 1589.
Guaza 1612.
Gulonsäure 520.
Gulose 899.
Gummi 868.
— arabisches 869.
— — Nachw. im Wein 238.
— Cambogia- 1287.
— eigentliches 869.
— elasticum 1296.
— thierisches 1797.
Gummiarten 868.
Gummiferment 1805.
Gummiguttgelb 1287.
Gummi-Gutti 1287.
Gummiharze 1282.
Gummilack 1277.
Gummisäure 869.
Gummizucker 281, 870.
Gunjah 1612.
Gurjunbalsam 1262.
— Nachw. 1261, 1264.
Gurjunbalsamöl 1197.
Gurjunsäure 1259, 1262.
Gussasphalt 1291.
Gutta 1303.
Guttan 1303.
Guttapercha 1302.
— gebleichte 1304.
— gehärtete 1304.
— vulcanisirte 1304.
Guttaperchapapier 1305.
Gutti 1287.
Guvacin 1488.
Gypsen des Weines 223.
Gyrophorsäure 1321.

H.

Hämalbumin 1834.
Hämateïn 1754.
— Ammoniak 1754.
Hämateïnchlorhydrin 1755.
Hämatin 1828.
— salzsaures 1829.
Hämatinometer 1832.
Hämatinsäure 1829.
Hämatogen 1834.
Hämatoglobulin 1825.
Hämatoidin 1829.
Hämatokrystallin 1825.
Hämatomsäure 1320.
Hämatoporphyrin 806, 1829.
Hämatoxylin 1753.
Hämin 1829.
Häminkrystalle 1830.
Hämoferrum 1834.
Hämochromogen 1827.
Hämocyanin 1829.
Hämogallol 1834.
Hämoglobin 1827, 1834.
— albuminat 1834.
Hämoglobinextract 1834.
Hämol 1834.
Hämopyrrol 1877.
Haferstärke 854.
Haller'sches Sauer 595.
Halogene, Best. 15.
— Einwirkung 68.
— Nachw. 7.
Halogenabk. d. Aethans 166, 167.
— d. Aethylenreihe 145.
— d. Benzols u. s. Homolog. 945.
— d. Methans 146.
— d. Säureradicale 585.
— d. Sumpfgasreihe 145, 177.
Halogenhydrate 127.
Halogenphosphor, Einw. 70.
Halogenwasserstoff, Einw. 69.
Halymetr. Bierprobe 214.
Hamamelisgerbstoffe 1317.
Hamamelitannin 1317.
Hamburger Blau 752.
Hammeltalg 639.
Hanföl 673, 1205.
Hanfsamensteine 823.
Harmalin 1470.
Harmalinsäure 1471.
Harmalol 1471.
Harmin 1470.
Harmol 1471.
Harmolsäure 1471.
Harn 804.
— Best. v. Kaliumchlorat s. 1. anorg. Thl., S. 560.
— qualitat. Prüfung 805.
— quant. Prüfung 808.
— untersuch. s. d. betr. Stoffe selbst.
Harnalbumose 1789.
Harnanalyse, Bericht 817.
Harnbenzoësäure 1042.
Harnconcretionen 822.
Harncylinder 819.
— falsche 819.
Harneiter 819.
Harneiweiss 1785.
Harnepithelien 818.
Harngährung 256.
Harngries 822.
Harnige Säure 797.
Harnindican 1115.
— Nachw. 1116.
Harninfusorien 820.
Harnmucin 819.
Harnpeptone 1817.
Harnphenole 979.
Harnpilze 820.
Harnsäure 792, 1872.
— Best. 811.
— Erk. 793, 820.
— Salze 794, 820.
Harnsäurederivate 794.
Harnsand 822.
Harnsarcinen 820.
Harnschleim 818.
Harnsedimente 817.
Harnsteine 822.
— Untersuch. 823.
Harnstoff 779.
— Best. 812, 1873.
— carbonsäure 784.
— Erk. 783.
— künstl. 780.
— Salze 782.
— substituirte 782.
Harnstoff-Chinin, salzs. 1558.
Harnstoffchlorid 782.
Harntrübungen 818.
Harnzucker 880.
Hartgummi 1299.
Hartharze 1268.
Hartin 1291.
Hartit 1138.
Harz, Burgunder 1269.
— gemeines 1268.
Harzalkohole 1254.
Harze 1252.
— fossile 1287.
Harzessenz 1270.
Harzester 1255.
Harzöl 1270.
— Nachw. 120, 668.
Harzpalmölseife 454.
Harzsäuren 1254.
Harzseife 454.
Harzseifen 1255.
Harzspiritus 1270.
Harztalgseife 454.
Haschisch 1612.
Haselnussöl 670.
Hasenfett 650.
Hatchettbraun 754.
Haupttypen 37.
Hausenblase 1858.
Hausseife 447.
Hautleim 1854, 1857.
Hederagerbsäure 1699.
Hederaglycosid 1698.
Hederasäure 1699.
Hederichöl 671.

Hederidin 1699.
Hederin 1615, **1699**.
Hederinsäure 1678.
Hederose 1699.
Hedonal 1872.
Hefe 253.
Hefealkaloid 1614.
Hefegummi 872.
Hefenwein 224.
Hefepepton 1819.
Hefnerlicht 137.
Heftpflaster 699.
Hehner'sche Butterpr. 643.
— Zahl 635.
Heidelbeeren, Nachweis 1766, 1769.
Heidelbeerfarbstoff 1763.
Hekdecan 96.
Hektographenmasse 1859.
Hektographentinte 1860.
Helcosol 1018.
Helenin 864, 1654.
Helenit 1291.
Helianthin 1148.
Helianthsäure 1735.
Helichrysin 1739.
Helichrysumöl 1241.
Helicin 1722.
Helicoidin 1722.
Heliotropin 1036.
Helleboreïn 1705.
Helleboresin 1706.
Helleboretin 1705.
Helleborin 1705.
Helvellasäure 1603.
Hemialbumose **1788**, 1816.
— Nachw. 1789.
Hemicellulose 841.
Hemicollin 1856.
Hemicranin 988.
Hemimellithol 944.
Hemimellithsäure 1060.
Hemipepton 1816.
Hemipinsäure 1525.
— anhydrid 1525.
Hemiterpene 1167.
Hemlockgerbsäure 1312.
Hemlockroth 1312.
Heneikosan 93.
Hentriakontan 93.
Heptadecan 93.
Heptakosan 93.
Heptamethylen 143.
Heptan 96.
— normales 93, 96.
Heptanaphten 143.
Heptin 139.
Heptosen 879.
Heptylaldehyd 331.
Heptylalkohole 263.
Heptylcarbons. 434.
Heptylen 128.
Heptyljodid 177.
Heptylsäuren 434.
Herabol-Myrrhe 1285.
Heracleumöl 1212.
Heraclin 1678.
Herapathit 1547.
Herculespowder 604.
Herniariasaponin 1726.
Herniarin 1106, **1726**.
Heroin 1498.
Hesperetin 1706.
Hesperetinsäure **1105**, 1707.
Hesperetol 1707.
Hesperiden 1171.
Hesperidin 1706.
— De Vrij 1707.
Hesperinsäure 1707.
Hesse'sche Chininpr. 1550.
Heteroalbumose 1789.
Heteroxanthin 799.
Heven 1298.
Hexaacetyl-Barbaloin 1630.
Hexaäthylbenzol 945.
Hexabromäthan 174.
Hexachloräthan 172, 173.
Hexachlorbenzol 947.
Hexadecan 93.
Hexahydrobenzoësäure 1045.
— — benzol **143**, 940.
— — isophtalsäuren 1059.
— — naphtalin 1122.
— — nicotin 1382.
— — nicotinsäure 1486.
— — phenol 288.
— — phtalsäure 1058.
— — picolinsäure 1486.
— — propylpyridin 1371.
— — pyridin 1484.
— — terephtalsäuren 1059.
— — thymol 1220.
— — toluol 943.
— — xylol 940.
Hexa-Kohlehydrate 824.
Hexamethylbenzol 945.
Hexamethylen 143.
— amin 311.
— tetramin 311.
— — äthylbromid 312.
— — äthyljodid 312.
— — chloral 312.
— — perjodid 312.
Hexan 96.
— normal. 93.
Hexanaphten 143, **144**.
Hexanaphtencarbonsäure 1045.
Hexanitrodiphenylamin 960.
Hexanitroinosit 289.
Hexaoxyanthrachinon 1135.
Hexaoxybenzol 1020.
Hexaoxyheptyls. 520.
Hexaoxymethylenhyperoxyd 300.
Hexaoxystearins. 672.
Hexite 283.
— Formeln 930.
Hexonbasen 1776.
Hexosen **877**, 880.
— Formeln 930.
Hexoylen 139.
Hexylaldehyd 331.
Hexylalkohole 263.
Hexylcarbonsäuren 434.
Hexylen 128.
Hexylenglycol 336.
Hexylerythrite 280.
Hexylglycerin 279.
Hexyljodide 177.
Hexylsäuren 431.
Himbeersaft, Prüf. 1771.
Hipparaffin 1055.
Hippokoprosterin 684.
Hippurate 1056.
Hippursäure 1054.
— Erk. im Harn 1055.
— Salze 1056.
Hircin 639.
Hirschtalg 639.
Hirseöl 674, 677.
Hirsestärke 857.
Histidin 1799.
Histon 1797.
Hoffmannstropfen 300.
Hofmann's Grün 1146.
— Reaction 1363.
— Violett 1144.
Hofmeister'sche Schälchen 1836.
Holocaïn 990.
Holzalkohol 187.
Holzessig 188, **369**.
— rectific. 371.
— roher 369.
Holzessigsäure **363**, 369.
Holzfaser 835.
Holzgas 137, 188.
Holzgeist 187.
— roher 188, **192**.
Holzgrün 1772.
Holzgummi 281, **872**.
Holzkalk 380.
Holzöl 677.
Holzsaures Eisen 388.
Holzsäure 369.
Holzschliff 828, 833.
Holzspiritus 188.
Holzsubstanz 828.
Holztheer 188, **371**.
Holzzellstoff 828.
Holzzucker 281.

Homatropin 1453.
— Salze 1453.
Homobrenzcatechin 1013.
— Dimethyläth. 1013.
— Methyläth. 1013.
Homocerebrin 1799.
Homochelidonin 1531, 1532.
Homochinin 1576.
Homocinchonidin 1573.
Homocinchonin 1570.
Homococamin 1483.
Homoconiin 1379.
Homoconiinsäure 1377.
Homoflemingin 1752.
Homogentisinsäure 1084.
Homoguajacol 1013.
Homoisococamin 1483.
Homologe Reihen 64.
Homologie 64.
Homonarceïn 1529.
Homonataloin 1631.
Homopterocarpin 1763.
Homosalicylaldehyde 1033.
Homosalicylid 151.
Homosalicylsäuren 1079.
Homosaligenin 1023.
Homovitexin 1763.
Honig 902.
— Prüf. 903.
Honigstein 1060.
Honigsteinsäure 1060.
Hopfenbitter 1672.
Hopfenbittersäure 1672.
Hopfengerbsäure 1317.
Hopfenharz 1671.
Hopfenöl 1234.
— spanisches 1199.
Hopfenroth 1317.
Hopfenwachs 1671.
Hordeïnsäure 436.
Hornstoff 1800.
Hübl'sche Jodlösung zum Nachw. d. Gallenfarbstoffe 1867.
Hübl'sche Jodzahl 660.
Hübl'sche Oelprüf. 660.
Hübl'sche Wachsprüfung 625, 1871.
Huile blanche 669.
Huile d'enfer 663.
Huile fermentée 663.
Humboldtit 467, 475.
Humin 1868.
Huminsäure 1868.
Huminsubstanzen 911, 1868.
Humulen 1175.
Humussäure 1868.
Humussubstanzen 1868.
Hundefenchelöl 1241.
Hundefett 650.
Hurin 1678.
Hyänanchin 1678.
Hyänasäure 441.
Hyalin 1802.
Hydantoin 797.
— säure 797.
Hydracetamid 316.
Hydracetin 966.
Hydracrylsäure 513.
Hydraesculin 1683.
Hydramide 1024.
Hydrangin 1735.
Hydrargyrol 1874.
Hydrarg. albumin. 1782.
— amidopropion. 415.
— cyanat. 737.
— formamid. 588.
— glycocoll. 411.
— oleïnic. 700.
— subsalicylic. 1073, 1874.
— succinimid. 482.
— tannic. oxydul. 1093.
Hydrastin 1438.
— Best. im Extr. Hydrast. 1441.
Hydrastinin 1439.
— salzsaures 1440.
— synthet. 1439.
Hydrastininsäure 1439.
Hydrastinmethyljodid 1439.
Hydrastlacton 1439.
Hydrastoninjodid 1439.
Hydrastonsäure 1439.
Hydrastsäure 1439.
Hydratcellulose 830.
Hydratropasäure 1057.
Hydrazin 413.
Hydrazine 715, 965.
Hydrazinessigsäure 413.
Hydrazobenzol 968.
Hydrazoessigsäure 413.
Hydrazone 306, 335, 878.
Hydrazoverb. 967.
Hydrinden 1119.
Hydrindinsäure 1115.
Hydroabietinsäure 1271.
Hydroacetamid 316.
Hydroalantlacton 1654.
Hydroanemonin 1662.
Hydroapoatropin 1447.
Hydroatropasäure 1057.
Hydrobenzamid 1026.
Hydrobenzoin 1026.
Hydroberberin 1436.
Hydrobilirubin 804, 1829, 1866.
Hydrobromcinchonin 1567.
Hydrobromzimmts. 1101.
Hydrobryoretin 1690.
Hydrocamphen 142.
Hydrocarbonsäure 346.
Hydrocarbostyryl 1341.
Hydrocarotin 685, 1744.
Hydrocarpol 1661.
Hydrocellulose 829.
Hydrochelidons. 480, 703.
Hydrochinin 1575.
Hydrochinidin 1575.
Hydrochinon 1010.
— äther 1011.
— carbonsäure 1083.
— chinin 1560.
Hydrochlorapochinin 1539.
Hydrochlorchinin 1539.
Hydrochlorcinchonin 1567.
Hydrochrysammid 1134.
Hydrocinchonidin 1575.
Hydrocinchonin 1566, 1568.
Hydrocinnamid 1098.
Hydrocollidin 1618.
Hydroconchinin 1575.
Hydrocotarnin 1509, 1522.
Hydrocotoin 1649.
Hydrocoton 1649.
Hydrocumarin 1081.
Hydrocumarinsäure 1104.
Hydrocumarsäure 1081.
Hydrocupreïn 1575.
Hydrocurcumin 1750.
Hydrocurcuminanhydrid 1751.
Hydrodicinchonin 1568.
Hydrodigitogensäure 1642.
Hydrodimethylnaphtol 1625.
Hydroelaterin 1663.
Hydroembeliasäure 1673.
Hydrogratiosoleritin 1705.
Hydrohydrastinin 1439.
Hydrojodzimmts. 1101.
Hydrojuglon 1127.
Hydrojodchinin 1540.
Hydrokaffeesäure 1085, 1105.
Hydrolapachosäure 1755.
Hydrolyse 252
Hydromellithsäure 1060.
Hydromellophansäure 1060.
Hydrometacumars. 1081.
Hydromuconsäure 570.
Hydronaphtaline 1122.
Hydronicotin 1381.
Hydroparacumars. 1081.
Hydrophloroglucin 1673.
Hydrophloron 1013.
Hydropiperinsäure 1486.
Hydropipitzahoinsäure 1760.

Hydropyromellithsäure 1060.
Hydrosantonsäure 1628.
Hydrosorbinsäure 696.
Hydrosparteïn 1385.
Hydrosulfyl, Nachw. 66.
Hydroterephtalsäuren 1059.
Hydrotheobromursäure 1587.
Hydrotoluchinon 1013.
Hydrotropidin 1448.
Hydroumbellsäure 1085. **1106.**
Hydroxanthalin 1529.
Hydroxybenzol 971.
Hydroxyfettsäuren 493.
Hydroxyl, Nachw. 66.
Hydroxylform 62.
Hydroxylol 1204.
Hydroxysäuren 492.
Hydrozimmtsäure **1057**, 1101.
Hydurilsäure 793, **796.**
Hygrin 1482.
Hygrinsäure 1482.
Hymenodyctin 1615.
Hyocholsäure 1864.
Hyoglycocholsäure 1864.
Hyoscerin 1678.
Hyoscin 1455.
Hyoscinhydrobromid 1457.
Hyoscipikrin 1678.
Hyoscyamin 1454.
— Salze 1455.
— Ueberführung i. Atropin 1446.
Hyoscyresin 1678.
Hyotaurocholsäure 1864.
Hypnal 1353.
Hypnoacetin 1037.
Hypnon 1037.
Hypochlorin 1750.
Hypocoffeïn 1593.
Hypogaeasäure 697.
Hypophysis cerebri 1809.
Hypoquebrachin 1410.
Hypoxanthin 799.
Hystazarin 1134.

I.

Ichthalbin 1783.
Ichthidin 1795.
Ichthulin 1795.
Ichthyol 122.
Ichtyol-Eiweiss 1783.
Ichthyolsulfosäure 122.
Idit 287.
Idonsäure 520.
Idose 287, **899.**
Idozuckersäure 564.
Idrialin 1138.
Idrialit 1138.
Idryl 1138.
Igasurin 1397.
Igasursäure 1397.
Ilang-Ilangöl 1228.
Ilexsäure 1678.
Ilicen 1022.
Ilicin 1678.
Ilicylalkohol 1022.
Ilipebutter 659.
Ilixanthin 1678, 1772.
Illurinsäure 1875.
Imidbasen 706.
Imidchloride 742.
Imide 587.
Imidgruppe 587.
— Nachweis 66.
Imidoäther 586.
Imidodiphenyl 1118.
Imperatorin 1651.
Imperialin 1613.
Inactivität, optische 55.
Incrustirende Subst. 827.
Indamine 1149.
Inden 1119.
Indian Yellow 1751.
Indican **1107**, 1115, 1874.
— Nachweis im Harn 1116.
Indicum 1106.
Indig, rother 1758.
— schwarzer 1148.
Indigblau 1110.
— künstl. 1111.
— lösliches 1113.
— schwefels. 1113.
— unterschwefels. 1113.
Indigbraun 1107.
Indigcarmin 1113.
— Nachweis im Wein 1771.
Indigcomposition 1110.
Indigdisulfosäure 1113.
Indigglucin 1107.
Indigküpe 1107.
Indigküpen 1108.
Indigleim 1107.
Indigmonosulfos. 1113.
Indigneublau 1113.
Indigo 1106.
— Erk. 1109.
— künstl. 1111.
— Prüf. 1109.
— rother 1758.
Indigoferaöl 1241.
Indigogen 1114.
Indigogruppe 1106.
Indigolösung 1110.
Indigoproben 1109.
Indigosalz 1112.
Indigotin 1110.
Indigpurpur 1113.
Indigroth 1107.
Indigschwarz 1148.
Indigsulfosäure 1113.
Indigweiss 1114.
— disulfosäure 1113.
Indisch Gelb 1751.
Indirubin 1107.
Indisin 1144.
Indoaniline 1149.
Indol 1116.
Indophenin 103, **1115.**
Indophenol 1149.
Indophenolreact. 958.
Indoxyl 1115.
— schwefels. Kal. 1115.
Induline 1151.
Ineïn 1405.
Infusion 1160.
Ingluvin 1813.
Ingweröl 1203, 1232, 1874.
Inosinsäure 1824.
Inosit 288.
Inulenin 865.
Inulin 864.
Inulinoid 865.
Inversion 911, 1183.
Invertase 1807.
Invertin 1807.
Invertzucker 901.
— Best. 901.
— — im Rohrzucker 918.
Ionen 82.
Ipecacuanhasäure 1317.
Ipomeolsäure 1708.
Ipomoeïn 1708.
Ipomoeïnsäure 1708.
Ipomsäure **489**, 1279.
Iren 1238.
Iretol 1709.
Iridin 1708.
Iridinsäure 1709.
Iridol 1709.
Irigenin 1708.
Iriscampher 1238.
Irisin 866.
Irisöl 1238.
Iron 1238.
Isaethionsäure **201**, 299.
Isaleon 700.
Isatid 1115.
Isatin 1114.
Isatinsäure 1115.
Isatosäure 1115.
Isoaconitin 1423.
Isoäpfelsäure 528.
— (β) 529.
Isoalantolacton 1654.
Isoalkohole 182.
Isoamyläther 302.
Isoamylalkohol 260.
— activer 261.
— inactiver 261.
Isoamylamin 709.

Isoamylcarbylamin 745.
Isoamylen 128, 132.
Isoamylenglycole 270.
Isoamylisocyanür 745.
Isoamylsenföl 768.
Isoamylschwefels. 595.
Isoamylsulfid 302.
Isoamyl-Urethan 778.
Isoanemonin 1662.
Isoanemonsäure 1662.
Isoanthraflavinsäure 1134.
Isoantipyrin 1354.
Isoapiol 1688.
Isoarabinsäure 529.
Isoasparagin 486.
Isoasparagins. 486.
Isoatropasäuren 1103.
Isoatropylcocaïn 1481.
Isobarbaloin 1630.
Isobarbitursäure 792.
Isobenzonitril 154, 959.
Isobernsteinsäure 486.
Isobiliansäure 1863.
Isoborneol 1252.
Isobutan 93, 96.
Isobuttersäure 420.
— aldehyd 330.
— anhydrid 591.
Isobutyläther 302.
Isobutylaldehyd 330.
Isobutylalkohol 258.
Isobutylamin 709.
Isobutylbenzol 945.
Isobutylcarbinol 261.
Isobutylcarbons. 421.
Isobutylcyanür 744.
Isobutylenglycol 270.
Isobutylenpyridin 1379.
Isobutylessigsäure 432.
Isobutylidenoxyd 330.
Isobutylkresoljodid 1001.
Isobutylpiperidin 1379.
Isobutylsenföl 767.
Isobutyltheobromin 1600.
Isobutyramid 589.
Isobutyronitril 743.
Isobutyrylchlorid 586.
Isocamphersäure 1246.
Isocantharidin 1675.
Isocantharidinsäure 1675.
Isocaprinsäure 435.
Isocapronsäure 432.
Isocetinsäure 437.
Isochinidin 1562.
Isochinin 1540, 1552.
Isochininsulfosäure 1538.
Isocholinolin 1355.
Isocholesterin 684.
Isocinchomerons. 1332.
Isocinchonin 1565.
Isocinchonidin 1571.
Isocitronensäure 585.
Isococaïn 1481.
Isococamin 1483.
Isocodeïn 1516.
Isoconiin 1376, 1377.
Isocrotonsäure 695.
Isocyan 717.
Isocyanessigsäure 477.
Isocyanpropionsäure 476.
Isocyansäure 758.
— äther 759.
— phenyläther 956.
Isocymol 188.
Isodialursäure 792.
Isodiazobenzolkalium 962.
Isodiazobenzolverbind. 962.
Isodibrombernsteinsäure 525.
Isodiphenylbenzol 1118.
Isodulcit 282.
Isodulcitan 282.
Isodulcitcarbonsäure 520.
Isodulcitsäure 518.
Isodurol 944.
Isoephedrin 1458.
Isoerucasäure 700.
Isoeugenol 1215.
Isoeuxanthon 1752.
Isofenchylacetat 1172.
Isofenchylalkohol 1172.
Isoferulasäure 1105.
Isogeraniumsäure 1178.
Isoglycerinsäure 517.
Isoglycosamin 886.
Isohämateïn 1755.
Isoharnsäure 795.
Isohemipinsäure 1525.
Isohesperidin 1707.
Isohexaoxystearins. 672.
Isohydrobenzoïn 1027.
Isohydromelliths. 1060.
Isohydrosorbinsäure 696.
Isokreatin 787.
Isokreatinin 789.
Isolichenin 867.
Isolinolensäure 672.
Isolinusinsäure 672.
Isomaltose 927.
Isomangostin 1753.
Isomannid 285.
Isomerie 51.
— geometrische 57.
— im engeren Sinne 51, 52.
— im weiteren Sinne 63.
— physikal. 53.
— stereochemische 53.
Isomorin 1756.
Isomorphin 1876.
Isomuscarin 712.
Isonaphtoësäure 1128.
Isonaphtol 1125.
Isonarcotin 1526.
Isonicotin 1384.
Isonicotinsäure 1331.
Isonitrile 744.
Isonitrilreaction 153.
Isonitrosoacetessigäther 617.
Isonitrosoaceton 337, 617.
Isonitrosobuttersäureäther 617.
Isonitrosocampher 1249.
Isonitrosogruppe 70.
Isonitrostearins. 439.
Isononylsäure 435.
Isoölsäure 698.
Isoönanthyls. 434.
Isoopiansäure 1526.
Isoorcin 1013.
Isooxazole 339.
Isopelletierin 1583.
Isopentylalkohol 260.
Isopentylsäure 421.
Isophloridzin 1716.
Isophotosantonsäure 1624.
Isophtalsäure 1059.
Isopilocarpin 1475.
Isopren 139, 141, 1298.
Isopropyläther 301.
Isopropyl-Aethylalkohol 261.
Isopropyläthylen 132.
Isopropylalkohol 257.
Isopropylamin 709.
Isopropylbenzald. 1030.
Isopropylbenzoës. 1058.
Isopropylbenzol 944.
Isopropylbernsteinsäure 489.
Isopropylcarbinol 258.
Isopropylcarbons. 420.
Isopropylcyanür 744.
Isopropylessigs. 421.
Isopropylglutarsäure 530.
Isopropyljodid 690.
Isopropylmalons. 489.
Isopropylpiperidin 1377.
Isopropyltoluol 945.
Isopulegol 1224.
Isopulegon 1224.
Isopunicin 1583.
Isopuron 1872.
Isopurpurin 1135.
Isopurpursäure 984.
Isopyrazolon 1351.
Isopyrin 1615.
Isopyroschleims. 565.
Isorhamnonsäure 518.
Isorosinduline 1151.
Isorottlerin 1634.
Isosaccharin 518.
Isosaccharinsäure 518.
Isosafrol 1235.
Isosantonige Säure 1625.
Isosantonin 1625.
Isoserin 503.
Isostearinsäure 440.

Isostrychninsäure 1391.
Isosulfocyanallyl 769.
Isosylvinsäure 1270.
Isosylvinsäureanhydrid 1270.
Isotereben 1184.
Isoterebenten 1171.
Isothiocyanallyl 769.
Isothiocyansäure 760, 765.
— äther 765.
— Kaliumsalz 765.
Isothujon 1226.
Isotrachylolsäure 1276.
Isotrimethylentricarbons. 569.
Isotrioxystearinsäure 517.
Isouvitinsäure 1059.
Isovaleramid 589.
Isovalerianate 422.
Isovalerians. 421.
— -Aethyläther 619.
— aldehyd 330.
— anhydrid 591.
— -Isoamyläther 619.
— Salze 422.
Isovaleronitril 744.
Isovalerylchlorid 586.
Isovaleryltrihydrat 421.
Isovanillin 1036.
Isovanillinsäure 1084.
Isoxanthin 799.
Isozimmtsäure 1102.
Isozuckersäure 564.
Isuret 784.
Itaconsäure 569.
Itamalsäure 529.
Itrol 582.
Ivaïn 1678.
Ivaöl 1225.
Ivaol 1225.
Iwarancusaöl 1238.
Ixolit 1291.

J.

Jabonin 1473.
Jaborandiöl 1204.
Jaboridin 1476.
Jaborin 1473, 1475.
Jaborinsäure 1473.
Jalapenharz 1278, 1875.
Jalapin 1280.
Jalapinol 1280.
Jalapinolsäure 1280.
Jalapinsäure 1280.
Jamaicin 1434.
Jambosin 1615.
Japaconin 1431.
Japaconitin 1431.
Japancampher 1242.
Japansäure 1871.
Japantalg 656, 1871.
Jasmal 1234.
Jasminöl 1233.
Jasmon 1233.
Jaune indien 1149, 1751.
Javanin 1574.
Jecoleïnsäure 651.
Jecorinsäure 651.
Jerichoroth 1152.
Jervasäure 702.
Jervin 1420.
Jetolin 1148.
Jod, Best. in org. V. 15.
— Nachw. in org. V. 7.
Jodäthyl 176.
Jodal 328.
Jodalbacid 1783.
Jodalbumin 1783.
Jodallyl 690.
Jodantipyrin 1353.
Jodbenzoësäure 1044.
Jodbenzol 947.
Jodcaprons. 702.
Jodcaseïn 1791.
Jodchinin, schwefels. 1547.
Jodchinine 1541.
Jodcinchonin 1568.
Jodcodeïn 1512.
Jodcoffeïn 1594.
Jodconiin 1374, 1378.
Jodcyan 734, 740.
Jodcyanin 1342.
Joddinitrobutylxylol 951.
Jodeiweiss 1784.
Jodeosin 1155.
Jodgrün 1146.
— lösliches 1146.
Jodhämol 1834.
Jodhydrozimmts. 1101.
Jodipin 1119.
Jod-Jodkaliumlös. 1368.
Jodmethyl 160.
Jodmilchsäure 503.
Jodobenzoësäure 1044.
Jodobenzol 947.
Jodocrol 1003.
Jodoform 161.
— absolutum 162.
— Best. 165.
— desodoratum 165.
— Eka- 165.
Jodoformal 312.
Jodoformin 312.
— Quecksilber 312.
Jodoformogen 1784.
Jodol 1337.
Jodolcineol 1338.
Jodolcoffeïn 1338.
Jodophenin 990.
Jodopyrin 1353.
Jodosobenzoësäure 1044.
Jodosobenzol 947.
Jodoxychinolinsulfosäure 1346.
Jodphenacetin 990.
Jodphenole 974.
Jodpropionsäure (α) 415.
— (β) 416.
Jodpyridin 1328.
Jodsalicin 1722.
Jodsalicylaldehyd 1032.
Jodsalicylsäuren 1066.
Jodsaligenin 1023.
Jodspongin 1802.
Jodstärke 845.
Jodstearidensäure 676.
Jodstearinsäure 698.
Jodthymoform 1001.
Jodthymol 1000.
Jodviolett 1144.
Jodwasserstoffäther 176.
Jodwismuthgallat 1088.
Jodzahl 660.
Jodzimmtsäure 1101.
— Metakresoläther 1102.
Jonon 1238.
Judenpech 1290.
Judsonpowder 604.
Juglandin s. Juglon.
Juglon 1127.
Julin'scher Chlorkohlenst. 947.
Jungfernhonig 903.
Jungfernöl 663.
Juniperin 1678.
Jute 841.

K.

(Siehe auch unter C.)

Kadinöl 373.
Kämpherid 656.
Kämpherol 1876.
Käse 1790.
Käsegift 1618.
Kaffee 1589.
Kaffeesäure 1105.
Kairin 1346.
Kairolin 1347.
Kaisergelb 960.
Kaisergrün 403.
Kaiseröl 104.
Kaiserroth 1155.
Kakodyl 358.
Kakodyloxyd 358.
Kakodylreaction 358.
Kakostrychnin 1389.
Kakotelin 1399.
Kaliseife 443, 455.
Kaliumäthylat 202.
Kaliumalbuminat 1779, 1780.
— borussicum 746.
— cyanid 732.
— eisencyanid 754.
Kalium-Cadmiumjodidlösung 1368.

Kaliumeisencyanür 746.
— ferrieisencyanür 753.
— ferriferrocyanid 753.
— ferrocyaneisen 753.
— ferroeisencyanür 749.
— kobaltcyanid 737.
— kobaltcyanür 737.
— kupfercyanid 737.
— mangancyanür 737.
— methylat 190.
— nickelcyanür 737.
— phenylat 980.
— platincyanid 740.
— silbercyanid 739.
— sulfocyanatum 760.
— zinkcyanid 736.
Kaliumhydroxyd, Einw. a. org. Verb. 70.
Kaliumzinkjodidlösung 1527.
Kalkäscher 1857.
Kalkseife 444.
Kalmusbitterstoff 1681.
Kamalin 1633.
Kamillenöl 1228.
— römisches 1229.
Kandiszucker 909.
Kaphir 250.
Karakin 1678.
Kartoffelfuselöl 198.
Kartoffelmehl 851.
Kartoffelspiritus 196.
Kartoffelstärke 850.
Kaseon 1790.
Kassavastärke 852.
Kastaniengerbs. 1316.
Kastanienroth 1316.
Kauribusch-Copal 1875.
Kaurinolsäure 1875.
Kaurinsäure 1875.
Kaurolsäure 1875.
Kauronolsäure 1875.
Kauroresen 1875.
Kautschen 1298.
Kautschin 139, 141, **1171**, 1298.
Kautschuk 1296.
— gehärtetes 1299.
— geschwefeltes 1299.
— hornartiges 1299.
— vulcanisirtes 1298, 1299.
Kautschukfirniss 1300.
Kautschuklack 1300.
Kautschuköl 1298.
Kautschuksurrogate 1301.
Kautschukwaaren 1300.
— Conservirung 1300.
— Prüfung 1300.
Kawahin 1657.
Kefir 250.
Kerasin 1799.
Keratin 1800, 1801.
Kermes 1743.
Kermesbeeren, Nachw. 1766, 1770.
Kerner's Chininpr. 1549.
Kernisomerie 52.
Kernseife 443, **448**.
— künstliche 448, **449**.
Kerntheorie 33.
Kerosin 104.
Kerosinöl 99, 104.
Kerosolen 100.
Kessowurzelöl 1237.
Kessylacetat 1237.
Kessylalkohol 1237.
Ketobrassidinsäure 702.
Ketole 337.
Ketonaldehyde 337.
Ketonalkohole 337.
Ketone **332**.
— aromatische 1036.
— cyklische 340.
— einfache 332.
— gemischte 332.
Ketonform 62.
Ketonsäuren **497**, 912.
Ketonspaltung 616.
Ketooxyundecylensäure 1872.
Ketosen 880.
Ketostearinsäure 702.
Ketoxime 335.
Kettenisomerie 52.
Kiefernnadelöl 1188.
— deutsches 1188.
Kienöl 1187.
Kieselsäureäther 608.
Kikuöl 1240.
Kindermehle 861.
Kinetin 837.
Kino 1293.
Kinogerbsäure 1293.
Kinoin 1293.
Kinoroth 1293.
Kirschgummi 871.
Kirschlorbeerwasser 731.
Kirschsaft, Nachw. 1766.
Kirschwasser 218, 731.
Kistenzucker 883.
Kjeldahl'sche Stickstoffbestimmung 13.
Klärsel 908.
Klatschmohn, Nachw. 1766.
Klauenfett 651.
Klauenöl 651.
Kleber 848, **1794**.
Kleesäure 466.
Kleesalz 473.
Kleie 864.
Klumpenlack 1277.
Knallmannit 285.
Knallquecksilber 743.
Knallsilber 742.
Knallsäure 743.
Knapp'sche Zuckerpr. 890.
Knoblauchöl 691, **1241**.
Knochenleim 1854, **1858**.
Knochenöl 651.
Knorpelleim 1854, **1860**.
Kochzucker 909.
Kölner Leim 1858.
Körnerlack 1277.
Köttstorfer'sche Zahl 635.
— der Butter 645.
Kohlehydrate 824.
— Reactionen 826.
Kohlenoxydblut 1828.
— Erk. 1828.
Kohlenoxydhämoglobin 1827.
Kohlenoxydkalium 1020.
Kohlensäure, Amid der 776.
— Best. im Biere 249.
Kohlensäureäther 606.
Kohlensäureäthyläth. 606.
Kohlensäureisoamyläther 606.
Kohlensäuremethyläther 606.
Kohlensäurephenyläther 982.
Kohlensesquichlorid 173.
Kohlenstoff, Abspaltung 68.
— Anlagerung 68.
— Best. 7.
— Eigensch. 45.
— Nachw. 5.
Kohlenstoffatome, asymmetrische 54.
Kohlenstoffcalcium 140.
Kohlenstoffhydrate 824.
Kohlenstoffkerne 43.
Kohlenstoffketten 44.
— einfache 44.
— geschlossene 44.
— normale 44.
— offene 44.
Kohlenstoffring 44, 50.
Kohlenstoffsesquichlorid 173.
Kohlenstofftetrachlorid 157.
Kohlenwasserstoffe 43, 86.
— aromat. 938.
— — hydrirte 43.
— d. Acetylenreihe 137, 139.
— d. Aethylenreihe 124, 128.
— d. Sumpfgasreihe 88.
— gesättigte 43, 88.
— schwere 135, 939.
— ungesättigte 49.
Kohlenwasserstoffgas, leichtes **93**, 129.
— schweres 129.

Kohlsaatöl 669.
Kokkelskörner, Nachw. 1621, **1646**.
Kokkinonsäure 1752.
Kokumöl 657.
Komansäure 703.
Komensäure 704.
Koprosterin 684.
Korksäure 489.
Korksäurealdehyd 331.
Korksubstanz 841.
Korkwachs 842.
Kornbranntwein 218.
Kornfuselöl 260.
Kornrade, Nachw. 1725.
Koseïn 1632.
Kosin 1632.
Kosotoxin 1633.
Koussin, Bedall'sches 1632.
Kraftmehl 850.
Kranzit 1290.
Krappblumen 1132.
Krappcampher 1252.
Krapplacke 1133.
Krapproth 1131.
Krauseminzöl 1223.
Kreatin 786.
Kreatinin 787.
— Nachw. im Harn 788.
Krebsserum 1811.
Krensäure 1868.
Kreosoform 1016.
Kreosol 1013.
Kreosolid 1016.
Kreosot 1014.
— echtes 1014.
— entgiftetes 1016.
— Magnesol 1016.
— oleat 1016.
— phosphat 1016.
— tannat 1016.
— unechtes 1014.
— Valeryl- 1016.
Kreosotal 1016.
Kreosotcarbonat 1016.
Kresalole 997, **1076**.
Kresapol 996.
Kresin 996.
Kresol, Raschig 996.
— rohes 995.
Kresole 993.
Kresolkalk 997.
Kresolseifenlösung 996.
Kresolum benzoïc. 997.
Kresotinsäuren 1079.
Kresoxylessigs. Natrium 996.
Kresylalkohole 993.
Kresylol 995.
Kresylsäure 995.
Krokonsäure 1021.
Krümelzucker 880.
Krummholzöl 1188.
Kryofin 989.
Krystallin 953, 1796.
Krystallose 1053.
Krystalltannin 1090.
Krystallviolett 1144.
Krystallzucker 909.
Kümmelöl 1212.
Kürbissamenöl 677.
Kugelapparat, Liebig's 8.
Kugellack 1743.
Kuhbutter 640.
Kuhmilch 1835.
Kumys 250.
Kunstbutter 646.
Kunsthonig 904.
Kunstwein 224.
Kupferacetatammoniak 399.
Kupferspiritus 398.
Kuromojiöl 1239.
Kusseïn 1632.
Kussin 1632.
Kyanol 953.
Kyanophyll 1746.
Kynurens. 1345.
Kynurin **1345**, 1567.

L.

Labessenz 1815.
Labferment 1814.
Labflüssigkeit 1790.
Lac virginale 385.
Lacca in baculis 1277.
— — granis 1277.
— — massis 1277.
— — tabulis 1277.
Laccaïnsäure 1277.
Laccase 1806.
Laccol 1806.
Lack 1277.
— dye 1277.
— Florentiner 1743.
— indischer 1277.
— lack 1277.
— Münchener 1743.
— Pariser 1743.
— Venetian. 1743.
— Wiener 1743.
Lackmoid 1009.
Lackmus 1759.
— papier 1760.
— tinctur 1759.
Lactalbumin 1789.
— Best. in der Milch 1837.
Lactarsäure 437.
Lactase 1807.
Lactate 506.
Lactid 502.
Lactobionsäure 922.
Lactobutyrometer 1848.
—, Tabelle 1846.
Lactodensimeter 1843.
Lactocaramel 921.
Lactochrom 1835.
Lactol 1127.
Lactone 495.
Lactonsäure **519**, 922.
Lactonsäuren 521.
Lactophenin 989.
Lactoproteïn 1838.
Lactose 921, **925**.
— carbons. 520.
Lactosin 876.
Lactucarium 1295.
— gallic. 1296.
— german. 1295.
Lactucasäure 1295.
Lactucerin 1295.
Lactucerol 1296.
Lactucerylalkohol 1295.
Lactucin 1295.
Lactucol 1295.
Lactucon 1295.
Lactucopikrin 1295.
Lactylchlorid 503.
Lactyl-β-Naphtol 1127.
Lactylphenetidin 989.
Ladanum 1274.
Lärchennadelöl 1688.
Lärchenterpentin 1257.
Lävinulin 865.
Lävosin 866.
Lävulan 872.
Lävulin 866.
Lävulinsäure 911.
— -Phenylhydrazid 912.
Lävulosan 900.
Lävulose 899.
— Best. in Wein 244.
Lävulosecarbonsäure 520.
Laming'sche Masse 135, 748.
Lampantöl 663.
Langley'sche React. 1645.
Lanocerinsäure 681.
Lanolin 682.
Lanopalminsäure 681.
Lanthopin 1529.
Lapachol 1755.
Lapachon 1755.
Lapachonon 1755.
Lapachosäure 1755.
Lapodin 1652.
Lappaconitin 1431.
Largin 1791.
Laricin 531, **1672**.
Laricinolsäure 1257.
Lariciresinol 1672.
Larixinsäure 1672.
Laserol 1650.
Laserpitin 1650.

Lathyrin 1678.
Latschenöl 1188.
Laudanidin 1517.
Laudanin 1517.
Laudanosin 1520.
Laurin 629.
Laurinamid 589.
Laurineencampher 1242.
Laurinsäure 436.
— Aethyläth. 619.
Laurocerasin 731, **1685.**
Lauron 436.
Laurostearin 629.
Laurostearins. 436.
Laurotetanin 1536.
Laurylalkohol 264.
Lauth'sches Violett 1145.
Lavendelöl 1195.
— campher 1195.
Leberthran 651.
— eisenhaltiger 652.
Lecanorsäure 1085, **1318.**
Lecidol 1321.
Lecidsäure 1321.
Lecithin 654.
— Best. 654.
Leder 1306, 1307.
— Prüfung 1308.
Lederbraun 1148.
Ledergelb 1147.
Lederleim 1857.
Leditannsäure 1312.
Ledumcampher 1239, 1252.
Ledum palustre, Nachw. 1621.
Legumin 1791.
Leichenalkaloide 715, **1615.**
— aconitin 1425, 1617.
— atropin 1618.
— codeïn 1618.
— colchicin 1414.
— coniin 1617.
— delphinin 1617.
— hyoscyamin 1618.
— morphin 1618.
— nicotin 1617.
— strychnin 1618.
Leichtöl 99.
Leim 1857.
— Best. 1820, 1856.
— flüssiger 1860.
— gehärteter 1859.
— Kölner 1858.
— Prüfung 1858.
Leimarten 1854.
Leimfestigkeit 833.
Leimgebende Gewebe 1854.
Leimgut 1857.
Leimkufen 1857.
Leimleder 1857.
Leimpepton, Best. 1820.
Leimseife 443, **449.**
Leimsüss 410.
Leimzucker 410.
Leindotteröl 680.
Leinfaser, Erk. 832.
Leinöl 671.
Leinölfirniss 671.
Leinölsäure 672.
Leiocome 874.
Leiter der Elektricität 82.
Leitfähigkeit, elektrische 82.
— molekulare 83.
Lemongrasöl 1232.
Lenigallol 1019.
Lepargylsäure 489.
Lepidine 1355.
Lepidoptersäure 802.
Leprarin 1323.
Leptandrin 1735.
Lethal 264.
Leuchtgas 134.
— Prüfung 136.
Leuchtöl 99.
Leuchtpetroleum 100, 104.
Leucin 432.
— im Harn 821.
Leucinsäure **433**, 515.
Leucodrin 1709.
Leucoglycodrin 1709.
Leucoid 1814.
Leucolin 1340.
Leucomaïne 1618.
Leucotin 1649.
Leukanilin 1141.
Leukaurin 1152.
Leukopararosols. 1152.
Leukorosolsäure 1152.
Leukoverbind. 1141.
Levulose 899.
Libanoncedernöl 1236.
Licareol 1176.
Licariöl 1233.
Lichenin 866.
Licheninstärke 867.
Lichenstearinsäure 1322.
Lichesterinsäure 1322.
Lichesterylsäure 1322.
Lichtblau 1144.
Licht, Einw. 70.
Lichtgrün 1146.
Lichtpausen, Herstellung 756.
Liebermann'sche Reaction 971.
Liebstöckelöl 1206.
Liebig's Chininpr. 1551.
— Cyankalium 733.
— Kugelapparat 8.
— Trockenapparat 1836.
Lignin 827.
Lignocerinsäure **441**, 670.
Lignoin 1312.
Lignon 827.
Lignosulfit 828.
Lignose 1735.
Ligroin 100, 103.
Ligulin 1772.
Ligustrin 1731.
Ligustron 1678, 1732.
Lilacin 1731.
Limetteöl 1190.
Limettin 1191.
Limonen 1171.
— inactives 1171.
— nitrosylchlorid 1171.
— tetrabromid **1171**, 1190.
Limonenöl 1189.
Limonerythrit 1171.
Limongrasöl 1232.
Limonin 1707.
Linaloëöl 1233.
Linalool 1176.
Linaloolacetat 1176.
Linaloolbutyrat 1195.
Linalylacetat 1176.
Linamarin 1735.
Linaracrin 1678.
Linaresin 1678.
Linarin 1678.
Linarosmin 1678.
Liniment 458.
— flüchtiges 458.
Links-Aepfelsäure 523.
— -Aethylidenmilchsäure 513.
— -Amidobernsteinsäure 484.
— -Asparaginsäure 484.
— -Campher 1250.
— -Camphers. 1245.
— -Milchsäure 513.
— -Weinsäure 559.
Linksverbindungen siehe auch Verbindungen selbst.
Linin 1678.
Linoleïnsäure 672.
Linolensäure 672.
Linolsäure 672, 702.
Linoxin 671.
Linsenstärke 857.
Linusinsäure 672.
Lipanin 653.
Lipochrome 652.
Lipyloxydhydrat 271.
Liqueure 219.
Liquidambar 1268.
Liquor Alumin. acet. 394.
— — — neutr. 395.
— Ammonii acet. 380.
— — benzoic. 1049.
— — succinic. 483.
— — valerianic. 427.

Liquor cornu cervi succin. 483.
— Ferratini 1782.
— ferri acetici 389.
— ferri albuminat. 1780.
— — peptonat. 1822.
— hollandicus 170.
— hydrarg. albumin. 1783.
— Kresoli saponat. 996.
— kali acetici 376.
— natrii carbolici 980.
— natrii salicylici 1071.
— plumbi subacet. 385.
— pyroaceticus 335.
— pyrotartaricus 545.
— seriparus 1815.
— terrae fol. tart. 376.
Liriodendrin 1678.
Literprocente des Alkohols 208.
Lithium sulfoichthyolicum 123.
Lithofellinsäure 1864.
Lithofracteur 603.
Lithospermin 1772.
Lithospermumroth 1772.
Lobarsäure 1321, 1875.
Lobeliin 1443.
Lobelin 1443.
Löffelkrautöl 767.
Löffelkrautspiritus 767.
Löslichkeit org. V. 81.
Lösungen, äquimoleculare 20.
Loganetin 1709.
Loganin 1709.
Lohgerberei 1307.
Lokaïn 1709.
Lokaïtin 1709.
Lokansäure 1710.
Lokao 1709.
Lokaonsäure 1710.
Lokaose 1710.
Loliin 1678.
Longi's Lactobutyrometer 1849.
Lophin 1026.
Lophophorin 1610.
Lorbeercampher 659.
Lorbeerfett 659.
Lorbeeröl 659.
— äther. 1206.
— künstliches 659.
Loretin 1346.
Loröl 659.
Losophan 997.
Loturidin 1614.
Loturin 1614.
Loxopterygin 1410.
Lubricating-oil 112.
Lucas-Schwarz 1148.
Lupanidin 1469.
Lupanin 1469.
Lupeol 684.
Lupeose 876.
Lupetidin 1486.
Lupetidylalkin 1379.
Lupigenin 1710.
Lupinidin 1469.
Lupiniin 1710.
Lupinin 1468.
Lupulin 1671.
Lupulinsäure 1671.
Lupuliretin 1671.
Luridussäure 1601.
Luteïn 994, 1739, 1772.
— Erk. 994.
Luteol 1357.
Luteolin 1756.
Luteolinmethyläther 1687.
Lutetienne 1155.
Lutidine 1334.
Lutidinsäure 1332.
Lycaconitin 1430.
Lycetol 714.
Lycin 412, 1461.
Lycoctonin 1430.
Lycoctoninsäure 1430.
Lycopin 1678.
Lycopodienbitter 1678.
Lycopodin 1601.
Lycopodiumsäure 697.
Lycoresin 1678.
Lycorin 1611.
Lycostearon 1678.
Lyddit 984.
Lysatinin 1775.
Lysidin 714.
Lysin 433.
Lysol 995.
Lysursäure 434.
Lyxonsäure 518.
Lyxose 282.

M.

Macen 1198.
Machromin 1316.
Macisöl 1198.
Macleyin 1517.
Maclurin 1316.
Macrocarpin 1678.
Madiaöl 677.
Märcker, Zuckerbest. im Harn 892.
Mafurratalg 657.
Magdalaroth 1156.
Magentaroth 1142.
Magnesiaseife 444.
Magnes. boro-citric. 578.
— citric. efferv. 578.
Magnesiumphosphat im Harn 821.
Mahwahbutter 659.
Maiblumenessenz 1233.
Maisbrand 1609.
Maische 197.
Maischen 246.
Maisöl 670.
Maisstärke 854.
Maizena 857.
Majalin 1615.
Majoranöl 1200.
Makassaröl 658.
Makrocarpin 1678.
Malachitgrün 1146.
— lösliches 1148.
Malakin 988.
Malarin 1037.
Malate 526.
Maleïnsäure 525, 1871.
— anhydrid 525.
Malenoide Verb. 60.
Malleïn 1810.
Mallotoxin 1634.
Malonamid 589.
Malonsäure 475.
— -Aethyläther 475, 686.
— -Methyläther 686.
— synthese 464.
Malonylharnstoff 795.
Maltase 1807.
Maltin 1803.
Maltodextrin 846, 874.
Maltol 927, 1873.
Maltonsäure 519.
Maltonweine 245.
Maltopepton 1819.
Maltose 925.
— Best. im Biere 927.
Malvenblüthen, Nachw. 1766.
Malz 246.
Malzessig 366.
Malzextract 1804.
Manchesterbraun 1148.
Manchestergelb 1125.
Manconin 1536.
Mandarinengelb 1147.
Mandarinenöl 1193, 1874.
Mandelin'sches Reagens 1368.
Mandelöl, süsses 662.
Mandelsäure 1080.
Mandelsäureamid 1028.
Mandelsäurenitril 1027.
Mandelsäurephenetidin 989.
Mandragorin 1459.
Manganbeize 393.
Manglegerbsäure 1317.
Mangostin 1753.
Manihotstärke 852.
Manna 284.
Mannan 841.
Mannazucker 283.

Mannid 285.
Mannit 283.
Mannitan 285.
Mannitin 285.
Mannitose 284.
Mannitsäure **284**, 519.
Mannoheptit 287.
Mannoheptons. 520.
Mannoheptose 931.
Mannononose 880, **931**.
Mannonsäure 519.
Mannooctit 287.
Mannooctose 931.
Mannose 284, **898**.
— carbonsäure 520.
Mannosephenylhydrazon 898.
Mannosocellulose 841.
Mannozuckersäure 564.
Maracaïbobalsam 1875.
Marantastärke 851.
Marchand'sches Lactobutyrom. 1848.
— —, Tabelle 1846.
Margarine 646.
— Nachw. in Butter 647.
Margarinekäse 646.
Margarinsäure 438.
Marineblau 1145.
Marmé'sches Reagens 1368.
Marron 1147.
Mars solubilis 557.
Martiusgelb 1125.
Marubiin 1668.
Maschinenöl 119.
Masopin 1678.
Massa pancreat. Eng. 1814.
Massoyöl 1217.
Masticin 1274.
Mastix 1274.
Mastixsäure 1274.
Matezit 290.
Maticin 1678.
Maticocampher 1227.
Maticoöl 1227.
Matricariacampher 1250.
Maulbeersteine 823.
Mauvanilin 1148.
Mauve 1144.
Mauveïn 1144.
Mayer's Reagens 1368.
Meccabalsam 1268.
Medicagol 265.
Medulla bov. 639.
Medullinsäure 440.
Megonit 604.
Mehl 857.
— Prüf. 858.
— — a. Beimengungen nach Vogl 1725.
— — a. Kornrade 1725.
Mehl, Prüf. a. Mutterk. 1608.
— — a. Rhinanth. 1719.
— gift 1618.
Meisterwurzelöl 1206.
Mekonidin 1520.
Mekonin 1526.
Mekoninsäure 1526.
Mekonoisin 1490.
Mekonsäure 703.
Mel 902.
Melam 764.
Melamin 763.
Melampyrin 285.
Melampyrit 285.
Melangallussäure 1017, 1092.
Melanin 806, 1772.
Melanthigenin 1735.
Melanthin 1735.
Melasinsäure 885.
Melasse 906.
— spiritus 196.
Melassenschlempe 196.
Melen 128, **133**.
Meletin 1717.
Melezitose 928.
Melibiase 254.
Melibiose 929.
Melilotsäure 1081.
Melilotsaures Cumarin 1104.
Melin 1720.
Melinit 984.
Melissenöl 1225.
— indisches 1232.
Melissinsäure **442**, 622.
— -Aethyläth. 620.
Melissylalkohol **265**, 622.
Meliszucker 909.
Melitose 928.
Melitosegruppe **826**, 876.
Melitriose 928.
Mellithsäure 1060.
Mellon 763, 764.
Mellophansäure 1060.
Melolonthin 421.
Melonenemetin 1615.
Menispermin 1442.
Menschenblut, Erk. 1838.
Menschenfett 650.
Menthacampher 1220.
Menthen **142**, 1221.
Menthol 1220.
— Best. 1223.
— künstliches 1221.
Menthon 1221.
Menthonoxim 1221.
Menthylamin 1221.
Menyanthin 1710.
Menyanthol 1711.
Mercaptale 291.
Mercaptane 290.
Mercaptide 291.
Mercaptole 291, 292.
Mercerisiren 831.
Mercurialin 707.
Mercurifulminat 743.
Merochinen 1540.
Mesaconsäure 570.
Mesidin 961.
Mesidinsäure 1059.
Mesitalkohol 335.
Mesitgeist 335.
Mesitole 998.
Mesitylen 337, 932, **944**.
Mesitylensäure 1057.
Mesityloxyd 337.
Mesocamphersäure 1246.
Mesorcin 1013.
Mesoweinsäure 560.
Mesoxalsäure 532.
Mesoxalylharnstoff 795.
Metaverb. s. auch die Verb. selbst.
Metaamido-Paraoxybenzoësäuremethyläther 1079.
Metabenzbioxyanthrachinon 1134.
Metaceton 913.
Metacetonsäure 414.
Metachloral 319.
Metacopaivasäure 1259.
Metacroleïn 692.
Metacumarsäure 1105.
Metadiamidobenzol 961.
Metadioxybenzol 1007.
Metadipyridyl 1384.
Metagummisäure 870.
Metahemipinsäure 1525.
Metakieselsäureäther 608.
Metalbumin 1788.
Metaldehyd 315.
Metalepsie 31.
Metallalbuminate 1779.
Metallorgan. Verb. 716.
Metamerie 62.
Metamorphin 1529.
Metamylen 132.
Metanaphtalin 1270.
Metanetholcampher 1209.
Metanicotin 1384.
Metanilgelb 1149.
Metanitrobenzaldehyd 1026.
Metaoxybenzoësäure 1078.
Metaoxybenzylalkohol 1023.
Metapectin 872.
Metapectinsäure 871, 873.
Metaphenolsulfosäure 991.
Metarabin 870.
Metarabinsäure 870.
Metareihe 935.
Metasaccharin 518.

Metasaccharinsäure 518.
Metasantonine 1625.
Metastellung 935.
Metastyrol 1097.
Metasulfobenzoës. 1044.
Metatartrate 536.
Metaweinsäure 536.
Metazuckersäure 564.
Methacetin 988.
Methacetincarbonsäure 1075.
Methacrylsäure 695.
Methämoglobin 1829.
Methal 264.
Methan 93.
Methanthrol 1661.
Methenchlorid 148.
Methenylamidoxim 784.
Methenyldibenzamid 1055.
Methenyltricarbons. 490.
Methin 89.
Methocodeïn 1512.
Methose 878.
Methoxyäsculetin 1701.
Methoxychinolincarbonsäure 1538.
Methoxycoffeïn 1597.
Methoxylepidin 1540.
Methoxylgruppe, Nachw. 66.
Methoxytetrahydrochinolin 1347.
Methyl 29.
— acetanilid 958.
— adipinsäure 1177, **1222.**
— äpfelsäure 426, **529.**
— äsculetin 1684.
— äsculin 1684.
— äther 295.
— äthyl 95.
— äthyläther 295.
— äthyläthylalkohol 261.
— äthyläthylen 132.
— äthylbenzole 944.
— äthylessigs. 422.
— — Salze 423.
— äthylketon 338, 1870.
— äthylmalons. 489.
— äthylpropions. 432.
— äthylpyridin 1334.
— äthylurethan 778.
— aldehyd 308.
— alkohol 187, 1870.
— — Best. 191.
— — Nachw. im Aethylalkohol 216.
— alloxan 1587.
— amidocrotonsäureanilid 1352.
— amidoessigs. 412.
— amin 707.
— amylketon 1178, 1214.
Methylanilin 956.
— — grün 1146.
— — violett 1144.
— anthracene 1135.
— anthranilsäure-Methyläther 1874.
— antifebrin 958.
— arbutin 1689.
— benzchinoline 1356.
— benzoësäuren 1056.
— benzol 943.
— benzoylaconin 1424.
— benzoylecgonin 1476.
— bernsteinsäure 487.
— betaïn der Nicotins. 1329.
— — der Picolins. 1330.
— bromid 159.
— brucin 1400.
— butylessigs. 434.
— butylketon 338.
— carbonsäure 353.
— carbylamin 745.
— chavicol 1211.
— chinazolin 1357.
— chinoline 1355.
— chloracetol 337.
— chlorid 147.
— —, einfach gechlortes 148.
— chloroform 173.
— chlorür 147.
— chrysin 1660.
— codeïn 1512, 1513.
— codeïnmethylhydroxyd 1512.
— codeïnmethyljodid 1512.
— coniin 1376.
— cotarninmethyljodid 1524.
— crotonsäure 695.
— crotonsäurealdeh. 692.
— cumarine 1104.
— cuprein 1576.
— cusparin 1579.
— cyanür 742.
— cytisine 1466.
— diäthylessigs. 434.
— dichlorpurin 799.
— dioxynaphtochinonhydrat 1740.
— dioxypyrimidin 1798.
— divinyl 141.
— eosin 1155.
— eugenol 1214.
— fumars. 571.
— furfuran 913.
— furfurol 282, **913.**
— glutarsäuren 488.
— glycocoll 412.
— glycocyamidin 787.
— glycocyamin 786.
Methylglycolsäure 407.
— glycolyl-Phenacetin 989.
— glycosid 885.
— glyoxalidin 714.
— grün 1146.
— guanidin 785.
— guanidinessigs. 786.
— guvacin 1488.
— harnstoff 782.
— heptenon 1178.
— heptylketon 1874.
— hexahydronicotins. 1488.
— hexanon 1224.
— hexylenketon 1178.
— hexylessigs. 435.
— hexylketon **338,** 675.
— hydantoin 787.
— hydrastin 1439.
— hydrazin 716.
— hydrochinone 1011.
— hydrocotoin 1649.
— hydrür 91, **93.**
— indol 1117.
— isoamylketon 338.
— isocyanür 745.
— isopropylbenzol 945.
— isopropylessigs. 431.
— isopropylketon 338.
— isopropylnaphtenalkohol 1220.
— isopropylphenanthren 1138.
— isopropylphenol 998.
— jodid 160.
— jodoform 173.
— kaffeesäure 1105.
— ketol 337.
— kreosol 1015.
— laurylketon 435.
— maleïns. 571.
— mercaptan 291.
— methylenamin 309.
— methylengallussäure 1199.
— -Morphenol 1512.
— morphin 1509.
— morphinmethin 1512.
— myristylketon 436.
— naphtaline 1128.
— nonylketon 339.
— orange 1148.
— orthocumarsäurealdehyd 1098.
— oxyanthrachinonreaction 1293.
— oxyhydrat 187.
— oxyhydrochinolincarbonsäure 1349.
— oxypurin 799.
— oxysalicylaldeh. 1036.
— palmitylketon 437.

Methylparabansäure 1586.
— paraconsäure 522.
— paracumarsäure 1105.
— paramidophenol 986.
— paraoxybenzaldehyd. 1032.
— paraoxybenzoës. 1079.
paraoxybenzylalkohol
— 1023.
— pelletierin 1584.
— pentamethylen 143.
— pentosen 282.
— pentylketon 338.
— phenacetin 988.
— phenyläther 981.
— phenylessigs. 1057.
— phenylhydrazin 966.
— phenylketon 1037.
— phloroglucin 1020.
— piperidin 1484, 1486.
— piperidincarbons. 1488.
— propylbenzole 944.
— propylessigs. 432.
— propylketon 338.
— propylphenole 998.
— protocatechualdehyd 1033.
— protocatechus. 1084.
— protocotoin 1650.
— pulvinsäure 1319.
— punicin 1584.
— purpuroxanthin 1720.
— pyridindicarbons. 1332.
— pyridine 1333.
— pyrogallussäure-Dimethyläther 1018
— pyrrol 1337.
— pyrrolidin 1482.
— pyrrolidincarbonsäure 1482.
— quercetin 1718, 1734.
— resacetophenon 1038.
— saccharin 1054.
— salicylaldehyd 1032.
— salicylsäure 1074.
— salicylsäuremethyläth. 1074.
— schwefelsäure 190, 595.
— senföl 767.
— strychnin 1390.
— sulfid 302.
— tartronsäure 528.
— tetrahydronicotins. 1488.
— tetrahydropapaverin 1520.
— tetraoxyanthrachinon 1630.
— theobromin 1589.
— thiophen 943.
Methyltropidin 1448.
— tropin 1448.
— tyrosin 1083, 1467.
— umbelliferon 1106, 1726.
— uracil 792.
— urethan 777.
— vanillin 1036.
— violett 1144.
— wasserstoff 91, 93.
— xanthin 799, 1592.
Methylal 313.
Methylen 129.
— amidoxin 784.
— bernsteins. 571.
— blau 961, 1145.
— bromid 159.
— chlorid 148.
— chlorür 148.
— diantipyrin 1353.
— digallussäure 1088.
— digallussaures Wismuth 1088.
— dimethylat 313.
— diphenylenoxyd 1752.
— ditannin 1094.
— glucose 885.
— glycol 266, 309.
— grün 1145.
— harnstoff 783.
— jodid 160.
— oxyd 308.
— protocatechualdeh. 1036.
— protocatechus. 1084.
Methylenitan 877.
Methylenum bichlorat. 148.
Methylenum chloratum 148.
Methylenyl 89.
Methylglucosid 885.
Methysticin 1657.
— hydrat 1657.
— säure 1657.
Methysticol 1657.
Metinulin 865.
Metol 986.
Mezcalin 1610.
Migraenin 1353.
Migrainestifte 1222.
Mikrocidin 1126.
Milch 1835.
— analyse 1836.
— — abgekürzte 1842.
— albumin 1789.
— aräometer 1848.
— Beurtheilung 1852.
— caseïn 1789.
— condensirte 1853.
— -Correctionstab. f. spec. Gew. 1844.
— globulin 1796.
— -Krankheiten 1850.
Milchprüfer, optische 1848.
— sterilisirte 1853.
—, Trockensubstanz 1850.
—, Trockensubstanztab. 1847.
—, Unterscheidung roher und gekochter 1850.
—, Verfälschungen 1851.
Milchsäure 499.
— -Aethyläther 686.
— anhydrid 502.
—, Bestimmung 505.
— gährung 255.
— gewöhnliche 499.
—, Erk. 504.
— -Lactyläth. 502.
—, Nachw. 504.
— officinelle 505.
—, Salze 506.
Milchsäuren 498.
Milchsäurenitril 315.
Milchsäurereihe 493.
Milchsaures Alumin. 512.
— Ammonium 506.
— Baryum 507.
— Blei 507.
— Cadmium 509.
— Calcium 506.
— — mit Calciumphosphat 507.
— Eisenoxydul 509.
— Kalium 506.
— Kobalt 509.
— Kupfer 512.
— Magnesium 507.
— Mangan 509.
— Natrium 506.
— Nickel 509.
— Quecksilber 512.
— Silber 512.
— Strontium 507.
— Wismuth 506.
— Zink 508.
Milchsomatose 1819.
Milchwein 250.
Milchzucker 920.
— Best. in der Milch 923.
— Prüfung 924.
Millon's Reag. s. I. anorg. Theil.
Milossin 1443.
Mimosagerbs. 1317.
Mineralblau 752.
Mineralgerberei 1307.
Mineralöle 109.
Mineralsäuren, Nachw. 391, 762.
— Nachw. im Essig 367.
Mineralschmieröl 119.
Mineralspermoil 112.
Mineraltalg 112.
Mirbanessenz 950.

Mittelöl 939.
Mixtura sulf. acid. 595.
Möhrensamenöl 1241.
Möhring's Oel 100.
Mohnöl 673.
Mohrrübensaft, Nachw. 642.
Moleculardepression 18.
Molecularformeln 16.
— atomist. 16.
Molecular grösse 16.
— Best. 16.
Molecular typen 32.
Molecularverbrennungsw. 82.
Molecularvolum 71.
Molken 1730.
Mollin 457.
Monamine 704.
— primäre 704.
— secundäre 704.
— tertiäre 704.
Monardaöl 1219.
Mondamin 857.
Monesin 1723.
Monnet's Süssstoff 1053.
Monninin 1723.
Monoacetin 275.
Monoacetyllactucerol 1296.
Monoäthylphosphors. 604.
Monoalkylbenzole 941.
Monobromäthan 174.
Monobrombernsteins. 480, 525.
Monobromcampher 1248.
Monobromcinchonin 1568.
Monobromcodeïn 1512.
Monobromcoffeïn 1594.
Monobromconiin 1374.
Monobromessigs. 409.
Monobromgallussäure 1086.
Monobrommethan 159.
Monobromölsäure 698.
Monobromoreoselon 1651.
Monobromsalol 1076.
Monobromsantonin 1625.
Monobromstearins. 698.
Monobromstrychnin 1390.
Monocalciumsacchar. 914.
Monocarbonsäuren 341.
Monochininsulfat 1551.
Monochloracetal 317.
Monochloracetessigäther 617.
Monochloraceton 337.
Monochloräthan 168.
Monochloräther 299.
Monochloräthylen 170, 171.
Monochloressigsäure 405.
— Salze 408.
Monochlormethan 147.
Monochlornaphtalin 1122.
Monochlorphtalsäure 1120.
Monochlorstearins. 698.
Monochlorstrychnin 1390.
Monoformin 629.
Monojodäthan 176.
Monojodäthylen 141.
Monojodconiin 1374.
Monojodessigsäure 410.
Monojodeugenol 1215.
Monojodmethan 160.
Monojodsaligenin 1023.
Monojodthymol 1000.
Mononatriumglycol 270.
Mononitrocellulose 841.
Mononitrophenole 982.
Mononitrostrychnin 1389.
Monophenylrosanilin 1144.
Monosaccharide 827, 877.
Monosen 877.
Monosulfosalicylsäuren 1066.
Monoverb. s. auch d. Verb. selbst.
Moosgrün 1146.
Moosstärke 866.
Mordants 1736.
Morin 1316, 1756.
Morindin 1711.
Morindon 1711.
Moringerbsäure 1316.
Morinsäure 1756.
Morinsulfosäure 1757.
Morphenol 1512.
Morphin 1491, 1876.
— Best. im Morphiumpulv. 1503.
— Best. im Opium 1499.
— Best. in der Opiumtinct. etc. 1502.
— Nachw. in toxik. Fällen 1499.
— Salze 1503.
— bromwasserst. 1505.
— chlorwasserstoffs. 1504.
— chromsaures 1507.
— cyanwassersts. 1505.
— essigsaures 1506.
— fluorwassersts. 1505.
— jodwassersts. 1505.
— mekonsaures 1507.
— methylhydroxyd 1497.
— methyljodid 1497.
— milchsaures 1507.
— oxalsaures 1507.
— phosphorsaures 1506.
— phtalsaures 1507.
— salicylsaures 1507.
— salpetersaures 1506.
— salzsaures 1503.
— schwefelsaures 1505.
— valeriansaures 1507.
Morphin, weinsaures 1507.
Morphinblau 1494.
Morphincarbonsäureäther 1507.
Morphinperjodid 1495.
Morphinschwefelsäure 1507.
Morphiumpulv., Erk. 1494.
Morphol 1498.
Morpholin 1498.
Morphothebain 1516.
Morrenin 1615.
Morrenol 1664.
Morrhuin 652.
— säure 652.
Morrhuol 653.
Moschatin 1678.
Moschus, künstlicher 950, 1204.
Moschussamenöl 1241.
Moschuswurzelöl 1240.
Most 222.
Muavin 1536, 1615.
Mucedin 1794.
Mucin 819, 1796.
Mucoide 1797.
Mudarin 1678.
Münchenerlack 1743.
Mundleim 1859.
Munjeet 1720.
Munjistin 1134, 1720.
Murexid 796.
— reaction 793.
Murrayetin 1708.
Murrayin 1708.
Muscarin 1150, 1601.
Muschelgift 1618.
Muscovade 906.
Muskatblüthenöl 1198.
Muskatbutter 655.
Muskatnussöl 655.
— ätherisches 1199.
Muskelfibrin 1793.
Mutase 1792.
Mutterharz 1284.
Mutterkorn, Nachw. 1608.
— Best. d. Alkaloide 1607.
Mutterkornalkal. 1603.
Mutterkrautcampher 1250.
Mutterpflaster 462.
Mycoderma aceti 364.
Mycose 927.
Mycosin 1800.
Mydatoxin 715, 1619.
Mydin 715, 1619.
Mydrin 1458.
Myoctonin 1430.
Myogen 1793.
Myopsin 1813.
Myosin 1793.
Myrbicolorin 1717.
Myrcen 1216.

Myricatalg 657.
Myricetin 1757.
Myricin 265, 622.
Myricylalkohol 265.
Myristicin 436, 1199.
Myristicinaldehyd 1199.
Myristicinsäure 436, 1199.
Myristicol 1198.
Myristin 629.
Myristinamid 589.
Myristinsäure 436.
— Aethyläth. 619.
— anhydr. 591.
Myriston 437.
Myrobalanen 1095.
Myronsaures Kal. 769, 1711.
Myrosin 769, 1803.
Myroxocarpin 1266.
Myrrhe 1285.
Myrrhenöl 1285.
Myrtenöl 1203.
Myrtenwachs 657.
Myrtol 1204.
Myrylalkohol 264.
Mytilotoxin 715, 1619.

N.

Nacarat 1147.
Nachlauf 198.
Nachproducte d. Zuckers 910.
Nachtblau 1145.
Nadelholztheer 372.
Nährstoff-Heyden 1818.
Naftolan 1119.
Naft-Gil 108, 110.
Nandinin 1615.
Naphta 99.
— aceti 611.
— vitrioli 295.
Naphtalin 1119.
— dichlorid 1122.
— disulfos. 1122.
— farbstoffe 1156.
— gelb 1125.
— gruppe 1119.
— monocarbons. 1128.
— monosulfos. 1122, 1123.
— pikrinsäure 1125.
— roth 1156.
— tetrachlorid 1122.
Naphtalinsäure 1128.
Naphtalizarin 1128.
Naphtalsäure 1129.
Naphtazarin 1128.
Naphtenalkohole 287.
Naphtencarbonsäuren 116.
Naphtene 116, 142.
Naphtenol 144, 288.
Naphtensäure 1045.
Naphtochinolin 1356.
Naphtochinon 1122, 1127.
Naphtoësäure 1128.
Naphtol (α) 1124.
— (β) 1125.
Naphtoläthyläther 1127, 1194.
Naphtolaristol 1126.
Naphtolblau 1150.
Naphtolcarbonat 1126.
Naphtolcarbons. 1128.
Naphtole 1124, 1125.
Naphtolgelb S. 1156.
Naphtolgrün 1156.
Naphtolnatrium 1126.
Naphtolorange 1149.
Naphtolquecksilber 1126.
Naphtolquecksilberacetat 1126.
Naphtolsulfosaur. Aluminium 1126.
— Calcium 1126.
Naphtolwismuth 1126.
Naphtylamin 1123.
— blau 1145.
Naphtylene 116, 142.
Naphtylenglycol 288.
Naphtylinduline 1151.
Napolin 1155.
Narceïn 1526.
— Nachw. 1529.
— Salze 1528.
Narceïnäther 1528.
Narceïnmethyljodid 1528.
Narceïnnatrium 1528.
Narceïnsäure 1528.
Narceonsäure 1528.
Narcitin 1678.
Narcotin 1521.
— Nachw. 1523.
Narcotinsäure 1523.
Naringenin 1707.
Naringin 1707.
Narthecin 1678.
Narthecinsäure 1678.
Nartin 1525.
Nasrol 1599.
Nataloin 1631, 1876.
Natriumacetessigäth. 614.
Natriumäthyl 716.
Natriumäthylat 202.
Natriumborneol 1247.
Natriumcampher 1247.
Natrium choleïnic. 1862.
Natriumglycerat 276.
— glycerylborat 279.
Natriumglycole 270.
Natriumhydroxyd, Einw. auf org. Verb. 70.
Natriummethylat 190.
Natriumphenylat 980.
Natrium sulfoichthyolicum 122.
Natrium-Zinkcyanid 736.
Natronkalk 12.
Natronseife 443.
Naturwein 222.
Nebenketten 45.
Nebentypen 37.
Nectandrin 1442.
Nefte-Gil 108, 110.
Nelkenöl 1213.
— indifferentes 1213.
— leichtes 1213.
Nelkenpfefferöl 1216.
Nelkensäure 1214.
Nelkenstielöl 1215.
Nelkenwurzelöl 1240.
Nepalin 1427.
Nephrin 1322.
Nephronin 1322.
Nepodin 1652.
Nerianthin 1405.
Neriin 1405.
Neriodoreïn 1735.
Neriodorin 1735.
Nerolicampher 1193.
Nerolin 1127, 1194.
Neroliöl 1193.
Neublau 1113.
Neufuchsin 1141.
Neugrün 1146.
Neuridin 715.
Neurin 712.
Neurodin 990.
Neurostearinsäure 1799.
Neutralisationswärme org. Verb. 82.
Neutralroth 1150.
Neu-Violett 1144.
Neuwieder Grün 403.
Ngai-Campher 1252.
Niauliöl 1218.
Nichin 1540.
Nicholsonblau 1145.
Nichtleiter der Elektricit. 82.
Nicoteïn 1875.
Nicotellin 1876.
Nicotianin 1678.
Nicotidin 1384.
Nicotimin 1876.
Nicotin 1380.
— Best. im Tabak 1385.
— Erk. in toxik. F. 1382.
— inactives 1384.
— salicylat 1382.
— Salze 1382.
— tartrat 1382.
Nicotinsäure 1330, 1381.
Nicotol 1381.
Nicotyrin 1381.
Nierencylinder 819.
Nierensteine 822.

Nieswurzelalkaloide 1420.
Nigellaöl 1240.
Nigellin 1678.
Nigrosin 1151.
Nilblau 1150.
Nipecotinsäure 1486.
Nitramid 778.
Nitrilbasen 705.
Nitrile 741.
Nitrirsäure 602.
Nitroäthan 597.
Nitroalizarin 1133.
Nitroaniline 955.
Nitroanissäure 1079.
Nitroapigetrin 1687.
Nitrobarbiturs. 795, 797.
Nitrobenzaldehyde 1026.
Nitrobenzid 949.
Nitrobenzoësäuren 1044.
Nitrobenzol 949.
— Nachw. 727, 950, 1029.
Nitrobrucine 1399.
Nitrocampher 1249.
Nitrocarbamins. Kalium 778.
Nitrocellulosen 835.
Nitrochinolin 1342.
Nitrochloroform 152.
Nitrococcussäure 1742.
Nitrocodeïn 1511.
Nitrocuminaldehyd 998.
Nitrodracylsäure 1044.
Nitrodulcit 285.
Nitroerythrit 280.
Nitroethane 596.
Nitroeuxanthinsäure 1752.
Nitroglycerin 602.
— Nachw. 604.
Nitrogruppe 596.
Nitrogruppe, Nachw. 66.
Nitroguanidin 785.
Nitroharnstoff 782.
Nitrohexan 597.
Nitrolactose 922.
Nitroleum 602.
Nitrolsäure 182.
Nitromannit 285.
Nitrometer nach Schiff 11.
— — Zulkowsky 11.
Nitromethan 597.
Nitromilchsäure 503.
Nitronaphtalin 1123.
Nitronaphten 144.
Nitronaphtole 1124.
Nitronitrosocytisin 1466.
Nitrooctan 597.
Nitrooreoselon 1651.
Nitropapaverin 1518.
Nitroparaffine 596.
Nitropentan 600.
Nitrophellandren 1205.
Nitrophenacetin 987.
Nitrophenole 982.
Nitrophenylchlormilchs. 1111.
Nitrophenylessigs. 1080.
Nitrophenylglyoxals. 1114.
Nitrophenyloxyacrylsäure 1111.
Nitrophenylpropiols. 1111.
Nitroprusside 757.
Nitroprussidkupfer 758.
Nitroprussidnatrium 757.
Nitroprussidverbindungen 757.
Nitroprussidwasserstoff 758.
Nitrosaccharose 913.
Nitrosalicylsäure 1066.
Nitrosalol 1076.
Nitrosamine 706, 952.
Nitrosinapylharz 771.
Nitrosinapylsäure 771.
Nitrosoantipyrin 1351.
Nitrosobarbitursäure 797.
Nitrosobenzol 951.
Nitrosoconiin 1373.
Nitrosocytisin 1465.
Nitrosodimethylanilin 956.
Nitrosodipenten 1172.
Nitrosogruppe 70, 706.
Nitrosoguanidin 785.
Nitrosohesperidin 1171.
Nitrosokreatinin 788.
Nitrosolimonen 1171.
Nitrosomalonsäure 476.
Nitrosomorphin 1495.
Nitrosooxindol 1115.
Nitrosoparaldimin 316.
Nitrosophenol 982.
Nitrosopinen **1169**, 1182.
Nitrososarkosin 412.
Nitrosoterpen s. Nitrosopinen 1182.
Nitrosothymol 1000.
Nitrosotoluol 951.
Nitrosoverbindungen 706, 952.
Nitrostrychnine 1389.
Nitrotoluole 950.
Nitrotropeïn 1449.
Nitrouracil 792.
Nitrourethan 778.
Nitrovaleriansäure 426.
Nitroverb., arom. 948.
Nitroweinsäure 538.
Nitrozimmtsäuren **1100**, 1111.
Nobel's Sprengöl 603.
Nonadecan 93.
Nonan 93, 96.
Nondecylsäure 441.
Nonosen 929.
Nonylaldehyd 1874.
Nonylalkohol 264.
Nonylcarbonsäure 435.
Nonylen 128.
Nonylensäure 697.
Nonylsäuren 435.
Norgranatanin 1584.
Norgranatolin 1584.
Norhydrotropidin 1448.
Norisozuckersäure 564.
Normalkerzen 136.
Normetahemipins. 1525.
Nosophen 1154.
Novasäure 1693.
Nucin (s. Juglon).
Nucitannin 1318.
Nucleïnbasen 803.
Nucleïne 1798.
Nucleïnsäuren 1798.
Nucleoalbumine 1773, **1789**.
Nucleohiston 1797.
Nucleoproteïde 1773, **1797**.
Nucleothyminsäure 1798.
Nupharin 1615.
Nusstannin 1318.
Nutrose 1790.
Nylander'sche Wismuthl. 889.

O.

Obergährung 246.
Oberhefe 254.
Oberschalseife 449.
Obstessig 369.
Obstwein 238, **245**.
Ocatillawachs 627.
Ochsengalle 1862.
— eingedickte 1862.
— gereinigte 1862.
Octacetylrubierythrins. 1720.
Octadecan 93.
Octadecylalkohol 265.
Octan 93, 96.
Octonaphten 143.
Octosen 880.
Octylalkohole 263.
Octylcarbonsäuren 435.
Octylen 128.
Octylerythrite 280.
Octyljodid 177.
Octylsäuren 434.
Ocubawachs 627.
Oelbildendes Gas 126, **129**.
Oel d. holländ. Chem. 170.
Oel denatur., Nachw. 667.
Oele, ätherische 1158.
— — Best. 1162, 1163.
— — Prüf. 1163.
— — sauerstoffr. 1207.

Oele, ätherische, terpenfreie 1160.
— — terpenreiche 1180.
— fette 659.
— — nicht trocknende 659, 662.
— — trocknende 659, 671.
— — unbestimmte 678.
— — Untersuchung 660.
— — verharzende 659.
Oelgas 137.
Oelgerberei 1307.
Oelsäure 697.
— reine 697.
— rohe 698.
— Salze 699.
Oelsäurealdehyd 1177.
Oelsäureglycerid 700.
Oelsäure-Palmitinsäure-Lecithin 654.
Oelsäurereihe 692.
Oelsäureseife 454.
Oelseife 443, 446.
Oelsüss 271.
Oelsurrogat 1301.
Oenanthäther 222.
Oenanthaldehyd 331.
Oenanthalkohole 263.
Oenanthin 1615.
Oenanthol 331.
Oenanthon 338.
Oenanthotoxin 1677.
Oenanthylsäure 434.
— -Aethyläther 619.
— aldehyd 331.
Oenanthylsäuren 434.
Oenocyanin 1763.
Oenolin 1763.
Oenolinsäure 1763.
Oenotannin 223.
Oleandrin 1405.
Oleate 698.
Olefine 124.
Oleïn 699, 700.
Oleïnsäure 697.
Oleïnseife 454.
Oleo de Tamacoaré 1647.
Oleodistearin 630.
Oleokreosot 1016.
Oleomargarin 646.
Oleum Abelmoschi 1241.
— Absynthii 1229.
— Achilleae millef. 1225.
— Allii 1241.
— — cepae 1241.
— — ursini 691.
— Amomi 1216.
— Amygdalar. aeth. 1028.
— — express. 662.
— Anethi 1211.
— Angelicae rad. 1237.
— Angelicae sem. 1238.
Oleum Angosturae 1240.
— animale 1334.
— — aether. 1334.
— animale Dippelii 1335.
— Anisi 1207.
— — stellati 1210.
— Anonae odor. 1228.
— Anthos 1194.
— Apii grav. 1205
— Arachis 669.
— Aristoloch. serp. 1240.
— Arnicae 1238.
— Artemisiae 1240.
— Artemis. Drac. 1211.
— Asae foetid. 1242.
— Asari 1240.
— Asphalti 1290.
— Athamantae 1206.
— Aurant. amar. 1192.
— — cort. 1192.
— Aurant. dulc. 1192, 1874.
— — flor. 1193.
— bacc. Junip. 1201.
— Balsami Copaiv. 1196.
— — Gurjun 1197.
— Basilici 1225.
— Bergamottae 1191.
— Betel fol. 1216.
— Betulae empyr. 373.
— Boldo 1239.
— Bucco 1226.
— Cacao 654.
— cadinum 373.
— Cajeputi 1217.
— Calami 1201, 1874.
— Camphorae 1243.
— Cannabis 673.
— Cannabis aeth. 1205.
— Canellae 1216.
— Cardamom. sem. 1203.
— Carlinae 1240.
— Carvi 1212.
— Caryophyllor. 1213.
— Cascae prec. 1240.
— Cascarillae 1236, 1657.
— Cassiae 1098.
— — caryophyll. 1213.
— — flor. 1213.
— Castoris 674.
— Cedrae virg. 1236.
— Cedrelae 1236.
— Cedriae 372.
— Cedri liban. 1236.
— Cerae 621.
— Ceti 653.
— Chamomillae 1228.
— — roman. 1229.
— Champaca 1239.
— Cheken 1204.
— Chenopodii 1241.
— Cinae 1233.
— Cinnamomi Cass. 1098.
Oleum Cinnamomi ceylan 1099.
— Citri 1189.
— — Limett. 1190.
— Citronellae 1232.
— Cochleariae 767.
— Cocois 658.
— Coriandri 1212.
— cort. Aurant. 1192.
— Coto 1241.
— Croci 1233.
— Costi 1240.
— Crotonis 678.
— Cubebar. 1196.
— Culilabani 1240.
— Cumini 1030.
— Curcumae 1240.
— Cypressae 1202.
— Damianae 1239.
— Dauci 1241.
— de Cedro 1189.
— Dilem 1227.
— Drionydis 1241.
— Erechthitis 1205.
— Elemi 1276.
— Erigeron 1205.
— Eucalypti 1197.
— Eupatorii 1241.
— Evodiae 1239.
— Filicis aeth. 1313.
— flor. Aurant. 1193.
— Foeniculi 1210.
— fol. Pini 1188.
— Galangae 1240, 1874.
— Galipeae 1240.
— Gaulther. 1227.
— Geï urban. 1240.
— Geranii 1231.
— Guajaci ligni 1239.
— Helenii 1206.
— Helichrysi 1241.
— Heracleï 1212.
— Hyssopi 1201.
— Indigoferae 1241.
— Jasmini 1233.
— Jecoris Aselli 651.
— — — ferrat. 652.
— Ilang-Ilang 1228.
— Imperator. 1206.
— Iridis flor. 1238.
— Iwarancusae 1238.
— Jaborandi 1204.
— Juniperi bacc. 1201.
— — empyr. 373.
— — ligni 1202.
— — virgin. 1236.
— Iva 1225.
— Kesso 1237.
— Kiku 1240.
— Kuromoji 1239.
— lanae Pini 1188.
— Lauri expr. 659.
— — aether. 1206.

Oleum laurinum 659.
— Lavandulae 1195.
— Ledi pal. 1239.
— Lepid. sativ. 1056.
— Levistici 1206.
— Licari 1233.
— Linaloës 1233.
— ligni Junip. 1202.
— ligni Rhodii 1232.
— ligni Santal. 1235.
— Limonis 1189.
— Lini 671.
— Lithanthrac. 137.
— Lupuli 1234.
— Macidis 1198.
— Majoranae 1200.
— Mandarinae 1193.
— Massoy 1217.
— Matico 1227.
— Melissae 1225.
— — indic. 1232.
— Menthae crisp. 1223.
— — piperit. 1219.
— — Puleg. 1224.
— — virid. 1224.
— Meu 1240.
— Mirbani 949.
— Monardae 1219.
— Myricae acris 1216.
— Myristicae 655.
— — aether. 1199.
— Myrtae 1203.
— Nasturt. 1057.
— Neroli 1193.
— Niauli 1218.
— Nigellae 1240.
— Nucistae aeth. 1199.
— — expr. 655.
— Olivarum 663.
— — album 668.
— Oreodaphne 1207.
— Oreoselini 1206.
— Origani cret. 1199.
— — vulg. 1199.
— Osmitopsis 1218.
— Ovorum 653.
— Palmae 658.
— — Christi 674.
— — Rosae 1232.
— Papaveris 673.
— Paracoto 1241.
— Pastinacae 1213.
— Patchouli 1227.
— ped. tauri 651.
— Pelargon. 1231.
— Perseae 1241.
— Petrae 115.
— — italic. 115.
— — offic. 115.
— Petroselini 1211.
— Peucedani 1240.
— Phellandrii 1205.
— Picis 372.
Oleum Pilocarpi 1204.
— Pimentae 1216.
— Pimpinellae 1240.
— Pini 1187.
— — rubr. 372.
— — sabian. 90.
— Piperis 1202.
— Piscium 653.
— Populi 1205.
— Portugal 1192, 1874.
— Ptychotis 1219.
— Pulegii 1224.
— Pyrethri 1240.
— Rapae 669.
— Resed. flor. 1238.
— — rad. 1057.
— Ricini 674, 1871.
— Rosarum 1229, 1874.
— Rosmarini 1194.
— Rusci 373.
— Rutae 1234, 1874.
— Sabinae 1202.
— Salviae 1225.
— Sassafras 1234.
— Saturejae 1206.
— Sequoiae 1202.
— Serpentariae 1240.
— Serpylli 1200.
— Sesami 680.
— Sinapis expr. 669.
— — aeth. 769.
— Solidaginis 1241.
— Spicae 1196.
— Succini 1204.
— Sumbul 1240.
— Tanaceti 1233.
— templinum 1188.
— Terebinthin. 1180.
— — rectif. 1181.
— Tetrantherae 1241.
— Thujae 1226.
— Thymi 1218.
— Tiglii 678.
— Tropaeoli maj. 1056.
— Tuberose 1234.
— Unonae 1228.
— Valerianae 1236.
— — celtic. 1237.
— Verbenae 1239.
— Xanthoxyli pip. 1203.
— Zedoariae 1240.
— Zingiberis 1203, 1874.
Olibanoresen 1285.
Olibanum 1285.
Olivenkernöl 668.
Olivenöl 663.
— Prüf. 664.
Olivil 1673.
Omal 973.
Onocerin 1713.
Ononetin 1713.
Ononid 1713.
Ononin 1712.
Ononisglycyrrhiz. 1713.
Onospin 1713.
Opaïn 1664.
Opheliasäure 1734.
Ophioxylin 1655.
Opianin 1529.
Opiansäure 1525.
Opianyl 1526.
Opin 1529.
Opium 1490.
— Prüf. 1499.
Opiumbasen 1490.
Opiumwachs 627.
Opodeldoc 458.
Opoponax 1286.
Optisches Verhalten org. V. 77.
Orange I etc. 1148, 1149.
Orangenblüthenöl 1193.
Orangenblüthenwasser 1194.
Orantia 642.
Orceïn 1013, 1757.
Orcin 1012.
— -Ammoniak 1013.
— chinin 1561.
Orcyaldehyd 1033.
Ordinärroth 1133.
Orellin 1738.
Oreoselon 1651.
Orexinhydrochlorid 1357.
Organische Elemente 4.
Organische Verbindungen, Verhalten gegen Agentien 65.
Origanumöl 1199.
Orizabin 1280.
Orizabol 1280.
Orlean 1738.
— Erk. 1738.
Orleanroth 1738.
Ornithin 421.
Ornithursäure 421.
Oroxylin 1615.
Orphol 1126.
Orseille 1758.
— Nachw. 1758, 1766.
Orseilleblau 1758.
Orseillecarmin 1758.
Orseilleextract 1758.
Orseillepurpur 1758.
Orseilleviolett 1758.
Orseilline 1147.
Orsellinsäure 1085, 1318.
— -Erythritäth. 1085.
Orsellsäure 1085, 1318.
Ort, chemischer 45.
Orthin 966.
Orthoverbind. s. auch die Verb. selbst.
Orthoamidobenzoës. 1044.
Orthoanisidin 1005.
Orthochinon 1011.

Orthodioxyanthrachinon 1131.
Orthodioxybenzol 1004.
Orthoform 1078.
Orthoform-Neu 1079.
Orthokieselsäure-Aether 608.
Orthokohlensäure 606.
— -Aethyläther 606.
Orthooxyacetophenon 1037.
Orthooxybenzaldehyd 1031.
Orthooxybenzoësäure 1063.
Orthooxybenzylalk. 1022.
Orthophenolsulfosäure 990.
Orthophtalsäure 1058.
Orthoreihe 935.
Orthostellung 935.
Ortsbest. in aromat. Verb. 936.
Ortsisomerie 52.
Osazone 878.
Osmoseverfahren 908.
Osmotischer Druck 20.
Osone 879.
Osseïn 1854, 1858.
Ostin 1652.
Ostruthin 1651.
Osyritin 1717.
Otabafett 656.
Otabit 1678.
Ouabaïn 1730.
Ouabaïnsäure 1731.
Ovalbumin 1778.
Ovarium siccatum 1809.
Ovomucoid 1778.
Oxäthylacetanilid 986.
Oxäthyldimethylam. 1513.
Oxäthylmalons. 529.
Oxäthylmethylamin 1516.
— trimethylammoniumhydr. 710.
Oxalan 795.
Oxalantin 796.
Oxalate 472.
Oxalessigäther 533.
Oxalessigsäure 533.
Oxalit 467, 475.
Oxalium 473.
Oxalsäure 466.
— anhydrid 591.
— Bestimmung 471.
— Erk. 470, 574.
— Nachw. i. toxic. F. 470.
— Prüfung 471.
— reine 468.
— Salze 472.
Oxalsäure-Aethyläth. 685.
— -Allyläther 689.
— -Methyläther 188, 685.
Oxalsäurereihe 463.
Oxaluramid 795.
Oxalursäure 796.
Oxalylharnstoff 795.
Oxamid 474, 589.
Oxaminsäure 474, 589.
Oxanilid 956.
Oxatolylsäure 1320.
Oxazole 339.
Oximanhydride 339.
Oximidoessigsäure 516.
— propions. 537.
Oxindol 1115.
Oxolin 1301.
Oxonsäure 797.
Oxyacanthin 1437.
Oxyaceton 337.
Oxyacetophenon 1037.
Oxyäthylmalons. 529.
Oxyalanin 415.
Oxyaldehyde 332, 1030.
Oxyalkylbasen 1379.
Oxyameisens. 498.
Oxyamidopropions. 415.
Oxyamylennaphtochinon 1755.
Oxyanthrachinon 1131.
Oxyanthrarufin 1135.
Oxyapiinmethyläther 1687.
Oxyazine 1150.
Oxybassorin 1873.
Oxybenzaldehyde 1031.
Oxybenzchinoline 1344.
Oxybenzoësäuren 1062.
Oxybenzol 971.
Oxybenzylalkohol 1022.
Oxyberberin 1435.
Oxybernsteins. 523.
Oxybrenztraubens. 840.
Oxybrenzweins. 529.
Oxybromcarmin 1742.
Oxybuttersäuren 514.
— Nachw. im Harn 514.
Oxycampheniansäure 1170.
Oxycampher 1226, 1249.
Oxycannabin 1613.
Oxycaprons. 515.
Oxycellulose 841.
Oxychinaseptol 1349.
Oxychinolincarbons. 1345, 1538.
Oxychinoline 1344.
Oxychinolinglycuronsäure 1349.
Oxychinolinsäure 1331.
Oxychrysanthemin 1490.
Oxychrysazin 1135.
Oxychrysin 1687.
Oxycinchonin 1565, 1567.
Oxycitronens. 585.
Oxycoffeïn 1597.
Oxyconessin 1386.
Oxyconiceïn 1378.
Oxyconiin 1378.
Oxycopaivasäure 1259.
Oxycotarnin 1524.
Oxycumarine 1106.
Oxycyclopiaroth 1735.
Oxycyclopin 1734.
Oxycymol 1002.
Oxycytisin 1876.
Oxydasen 1806.
Oxydation org. Verb. 67.
Oxydationsfermente 1806.
Oxydicarbonsäuren 521, 617.
Oxydichlorpurin 802.
Oxydigitogensäure 1642.
Oxydimethylharnsäure 1587.
Oxydimorphin 1496, 1509.
Oxydiphenylchinoxalin 1357.
Oxyessigsäure 498.
Oxyfettsäuren 493.
Oxyglutarsäuren 529.
Oxyhämoglobin 1825.
Oxyheptyls. 515.
Oxyhydrastinin 1440.
Oxyhydrochinon 1020.
Oxyhydrochinonaldehyd 1033.
Oxyhydrochinoncarbons. 1085.
Oxyhydrochinonmethyläther 1656.
Oxyindol 1115.
Oxyisobernsteins. 523, 529.
Oxyisobutters. 514.
Oxyisocaprons. 433, 515.
— γ-Lacton 530.
Oxyisovalerians. 514.
Oxyketohydrobenzol 1008.
Oxykorksäure 531.
Oxylaurinsäure 1279.
Oxyleucotin 1650.
Oxylinoleïn 671.
Oxymalonsäure 522.
Oxymandelsäure 1084.
Oxymargarins. 515.
Oxymesitylens. 1080.
Oxymethylconiferin 1731.
Oxymethylconiferylalkohol 1731.
Oxymethylphenylglyoxylsäure 1209.
Oxymethylsulfonsaures Natrium 309.
Oxymorphin 1495.
Oxymyristicins. 515, 1238.
Oxynaphtochinone 1127, 1128.
Oxynaphtoësäuren 1128.
Oxynaphtylamin 1123.
Oxynarcotin 1529.
Oxynicotin 1381.
Oxynicotinsäure 1331.

Oxyoctyls. 515.
Oxyölsäure 676.
Oxypalmitins. 515.
Oxypentadecylsäure 1238, 1279.
Oxypeptonsulfos. 1776.
Oxypeucedanin 1651.
Oxyphensäure 1004.
Oxyphenyläthylamin 1082.
Oxyphenylalanin 1082.
Oxyphenylessigs. 1079.
Oxyphtalsäuren 1096.
Oxypicolins. 1331.
Oxypikrinsäure 1008.
Oxypinotannsäure 1312.
Oxypiperidin 1484.
Oxypipitzahoinsäure 1761.
Oxypropionsäure-α 499.
— -β 513.
Oxypropionsäuren 498, 513.
Oxyproteïnsäure 1776.
Oxyprotsulfosäure 1776.
Oxypyridin 703, **1328**.
— carbons. 703.
Oxypyridine 1328.
Oxypyroncarbonsäure 704.
Oxypyroweins. 529.
Oxyquercetin 1757.
Oxyroccellsäure 1319.
Oxysäuren 492.
— aromat. 1060.
Oxysalicylaldehyd 1033.
Oxysalicylsäure 1083.
Oxysantonine 1626, 1629.
Oxysantoninsäure 1629.
Oxysapogenin 1726.
Oxysparteïn 1385.
Oxystearinsäure **515**, 698.
Oxystrychnine 1389.
Oxyterpenyls. 531, 1002.
Oxytetrahydrochinolin 1346.
Oxythiocarbamins. 790.
Oxythiokohlens. 607.
Oxytoluole 993.
Oxytoluylsäure 1079.
Oxytoluyltropeïn 1453.
Oxytricarballyls. 566.
Oxytrimesinsäure 1064.
Oxyuracil 792.
Oxyvaleriansäure 514.
Oxyvulpinsäure 1319.
Oxywrigthiin 1386.
Oxyzimmtsäuren 1103.
Ozokerit 108, 110.
— naphta 111.
— öl 111, **113**.
— paraffin 110.
Ozonstärke 1873.

P.

Paarling 34.
— theorie 33.
Pachymose 872.
Pachyrhizid 1647.
Paeonin 1152.
Paeonol 1038.
Palatinorange 1147.
Palicourin 1615.
Palmarosaöl 1232.
Palmellin 1677, 1772.
Palmendrachenblut 1273.
Palmenstärke 853.
Palmenwachs 627.
Palmfett 658.
Palmitin 629.
Palmitine 628.
Palmitinsäure 437.
— -Aethyläther 619.
— aldehyd 331.
— anhydrid 591.
— -Cetyläth. 621.
— -Melissyläth. 622.
— -Phytosterin 1665.
— Salze d. 438.
Palmitolsäure 702.
Palmiton 438.
Palmitoxylsäure 702.
Palmitylaldehyd 331.
Palmitylalkohol 264.
Palmkernöl 658.
Palmöl 658.
Panaquilon 1678.
Panaresinotannol 1286.
Panax-Resen 1286.
Pankreasdiastase 1813.
Pankreassaft 1813.
Pankreatin 1813.
Pankreatinum glycerinatum 1814.
Panicol 677.
Pannasäure 1636.
Pannol 1636.
Papageigrün 403.
Papaïn 1806.
Papaveraldin 1519.
Papaveraldoxime 1519.
Papaverămin 1519.
Papaverin 1518.
Papaverinsäure 1519.
Papaverolin 1518.
Papaverosin 1520.
Papaya-Fleischpepton 1819.
Papayin 1806.
Papayotin 1806.
Papierfabrikation 828.
— prüfung 833.
Pappelöl 1205.
Papyrin 829.
Paraverb. s. auch d. Verb. selbst.
Paraacetphenetidin 986.
Paraaesculetin 1683.
Paraalbumin 1788.
Paraaldehyd 314.
Paraamidophenylessigs. 1080.
Paraamylen 132.
Paraamylum 868.
Paraanthracen 1130.
Parabansäure 795.
— hydrat 795.
Parabuxin 1442.
Parabuxinidin 1442.
Paracamphersäure 1245.
Paracarthamin 1718.
Paracaseïn 1790.
Parachinon 1011.
Parachloral 319.
Paracholesterin 684.
Paraconiin 1377.
Paraconsäure 529.
Paracopaivabalsam 1875.
Paracotoin 1649.
Paracotoinsäure 1649.
Paracotoöl 1241.
Paracumarhydrin 1649.
Paracumarsäure 1105.
Paracyan 717.
Paracymol 945.
Paradatiscetin 1718.
Paradextran 872.
Paradiazobenzolsulfosäure 964.
Paradiconiin 1377.
Paradieskörneröl 1203.
Paradigitaletin 1644.
Paradioxybenzol 1010.
Paradipyridyl 1384.
Paradiscetin 1718.
Paradol 1678.
Paraeugenol 1216.
Paraffin 100, **108**.
Paraffine 88, 92.
— normale 88.
Paraffinöl 109, 112, **113**.
— Nachw. 668.
Paraffinsäure 111, **441**.
Paraffinum liquid. 113.
— solid. 112.
Paraform 311.
Paraformaldehyd 310.
Paragalactan 876.
Paraglobularetin 1735.
Paraglobulin 1787, 1795.
— Nachw. 1787.
Parahämoglobin 1828.
Parahydrangin 1735.
Paraisodextran 872.
Paraisopropylbenzylalk. 1022.
Parakresotins. Natrium 1079.
Paraldehyd 314.

Paraleukanilin 1141.
Param 740.
Paramandelsäure 1080.
Paramannan 841.
Paramenispermin 1442.
Paramethoxylepidin 1540.
Para-Methoxyzimmtsäureäther 1657.
Paramethylconiin 1377.
Paramethylisopropylbenzol 945.
Paramido-Meta-Oxybenzoësäuremethyläther 1078.
Paramilchsaure Salze 513.
Paramilchsäure 512.
Paramorin 1757.
Paranitrophenylessigsäure 1080.
Paranthracen 1130.
Paranucleïne 1789.
Paraoxmethylacetanilid 986.
Paraoxybenzaldehyd 1032.
Paraoxybenzoës. 1078.
Paraoxybenzylalk. 1023.
Paraoxybenzylsenföl 1728.
Parapectin 872.
Parapectinsäure 872.
Parapepton 1793.
Paraphenolsulfos. 990.
— Salze d. 990, 993.
— Zinksalz 991.
Paraphytosterin 684.
Parapropenylphenol 1209.
Pararabin 871.
Parareihe 935.
Pararosanilin 1139, 1141.
Pararosolsäure 1152.
Parasantonid 1625.
Paraschleimsäure 565.
Parasitosterin 684.
Parasorbinsäure 702.
Parastellung 935.
Parasulfacetaldeh. 316.
Parasulfaminbenzoës. 1053.
Parathioacetaldeh. 316.
Paraweinsäure 560.
Paraxanthin 799.
Paraxylylsäure 1057.
Parazuckersäure 1703.
Parellsäure 1320.
Paricin 1573.
Paridin 1713.
Paridol 1714.
Parietinsäure 1135.
Parigenin 1728.
Pariglin 1728.
Parillin 1728.
Parillinsäure 1728.
Pariser Blau 753.
Pariser Grün 1146.
Pariser Lack 1743.
Pariser Violett 1144.
Paristyphnin 1714.
Parme 1144.
Parmelin 1322.
Parochynin 1615.
Parodyn 1349.
Parvolin 1334.
Pastinacaöl 1213.
Pastinacin 1615.
Patchoulen 1227.
Patchouliöl 1227.
Patchoulistearopten 1227.
Patellarsäure 1321.
Patentblau 1147.
Patentleim 1858.
Patentterpentinöl 1185.
Paucin 1488.
Pavietin 1701.
Paviin 1701.
Pavy'sches Eiweissreagens 1786.
Paytamin 1411.
Paytin 1410, 1573.
Pear oil 618.
Pech, burgund. 1269.
— schwarzes 372.
— weisses 1268.
Pechöl 372.
Pectase 872.
Pectin 872.
Pectinsäure 872, 1873.
Pectinstoffe 872, 1873.
Pectose 872.
Pectosinsäure 872.
Pehla 626.
Pela 626.
Pelargonalkohol 264.
Pelargoniumöl 1231.
Pelargonsäure 435.
— -Aethyläther 619.
Pelargylalkohol 264.
Pelletierin 1583.
— Salze 1583.
Pellitorin 1487.
Pellotin 1610.
Pelosin 1442.
Pentaacetylhämatoxylin 1754.
Pentaamidobenzol 961.
Pentabromäthan 174.
Pentabromorcin 1012.
Pentabromtoluol 144.
Pentacetylcellulose 831.
Pentacetyldigalluss. 1094.
Pentacetylglycose 885.
Pentachloräthan 167, 172.
Pentachlornaphtalin 1120.
Pentachlororcin 1012.
Pentadecan 93, 96.
Pentadecylsäure 437.
Pentaerythrit 280.
Pentaglucosen 282.
Pental 132, 133.
Pentamethylbenzol 945.
Pentamethylen 143.
Pentamethylenalkohol 488.
Pentamethyl-Benzoyl-Oxypiperidincarbonsäure-Methyläther 1484.
Pentamethylendiamin 715.
Pentamethylhämatoxylin 1754.
Pentane 93, 96.
Pentanitrodicellulose 836.
Pentaoxycaprons. 519.
Pentaoxypimelins. 520.
Pentatriakontan 93.
Pentene 1167.
Pentite 281.
— Formeln 930.
Pentosane 282.
Pentosen 282.
— Formeln 930.
Pentoside 1681.
Pentylalkohole 259.
Pentylcarbonsäuren 431.
Pentylen 132.
Pentylsäure 420.
Pepsin 1811.
— absolutes 1812.
— actives 1812.
— passives 1812.
Pepsinwein 1813.
Pepton 1815.
— Nachw. 1817.
— Prüf. 1819.
Peptonnahrung, Maggi 1819.
Peptonum, Aschmann 1819.
— carnat. 1818.
— carneum 1818.
— Denaeyer 1819.
— ferrat. 1821.
— Finzelberg 1819.
— hydrargyr. 1822.
— Kemmerich 1818, 1821.
— Koch's 1818.
— Sander's 1818.
— siccum 1819.
— Witte 1818.
Percha lamellata 1305.
Perchloräthan 172, 173.
Perchloräthylen 172.
Perchlorbenzol 947.
Perchlormethan 157.
Perchlormethylchlor. 157.
Pereirin 1408.
Pereiroalkaloide 1407.
Perezinon 1761.
Perezon 1760.
Pergament, veget. 829.
Pergamentan 829.
Pergamentersatz-Papier 830.
Pergamentpapier 829.

Periplocin 1714.
Periplogenin 1714.
Perjodide 1362.
Perkin's Violett 1144.
Perlatin 1323.
Peronin 1515.
Peroxyprots. s. Oxyprotsulfosäure 517, **1776**.
Perseaöl 1241.
Perseït 287.
Persicin 1735.
Persio **1758**, 1766.
— Nachw. 1758.
Perthiocyan 761.
Perthiocyansäure 760, 761.
Perubalsam 1262.
— Best. d. Cinnameïns 1264.
— öl 1263.
— weisser 1265.
Peruresinotannol 1263.
Peruvin 1263.
Peruviol 1263.
Petersiliencamph. 1211, 1687.
Petersilienöl 1211.
Petiotisiren d. Weines 223.
Petitgrainöl 1194.
Petrargit 603.
Petroläther 100.
Petrolen 1290.
Petroleum 97.
— amerik. 97, **104**.
— crud. 115.
— deutsches 105, **118**.
— galizisches 117.
— indisches 119.
— kaukasisches 115.
— Nachweis im Terpentinöl 1185.
— prüfer, Abel's 105.
— Prüf. 104.
— raffinirtes 104.
— russisches 115.
Petroleumäther 100.
— benzin 100, **102**.
— naphta 99.
Petrosulfol 124.
Pettenkofer'sche React. 1862.
Peucedanin 1651.
Peucedanumöl 1240.
Pfefferkrautöl 1206.
Pfefferöl 1202.
Pfefferminzcamph. 1220.
Pfefferminzöl 1219.
Pfeilwurzelmehl 851.
Pferdefett 640, 650.
Pferdefleisch, Nachw. 868.
Pferdemarkfett 640.
Pflanzenalbumin 1789.
Pflanzenbasen 1358.
Pflanzencaseïn 1791.
Pflanzenchemie 3.
Pflanzenfarbstoffe 1735.
Pflanzenfette, flüssige 659.
Pflanzenfibrin 1793.
Pflanzenfleischextract 1823.
Pflanzengummi 868, 869.
Pflanzenleim 1794.
Pflanzenpepsin 1806.
Pflanzenpepton 1819.
Pflanzenschleim 871.
Pflanzentalg, chines. 657.
Pflanzenwachse 626.
Pflaster 459.
— braunes 462.
Phaeoretin 1677.
Phallin 1603.
Phalloidin 1603.
Pharaoschlange 764.
Phaseomannit 288.
Phasol 684.
Phellandren **1171**, 1205.
— nitrit **1171**, 1205.
Phellonsäure 842, **1677**.
Phenaceteïn 1153.
Phenacetin 986.
— Nachw. im Harn 987.
— -Urethan 990.
Phenacetinsulfosäure 990.
Phenacetolin 1153.
Phenacetursäure 1056.
Phenacetylaldehyd 1030.
Phenanthren 1129, **1137**.
— chinon 1137.
Phenanthrolin 1356.
Phenanthropaoxazin 1498.
Phenazin 1150.
Phenerythen 973.
Phenetidin 986.
— bernsteins. 988.
— citronens. 989.
Phenetol 981.
— harnstoff 981.
Phenformetin 986.
Phenochinon 974.
Phenocoll 989.
Phenol 971.
— Best. 977.
— Erk. 975.
— Nachw. im Harn etc. 979.
— synthet. 972.
— -Ammonium 980.
— -Anilin 981.
— -Calcium 980.
— -Chinin 1560.
— -Kalium 980.
— -Natrium 980.
— -Quecksilber 981.
— -Quecksilberacet. 981.
— -Wismuth 980.
— verflüssigtes 977.
— aldehyde 1030.
Phenolblau 1150.
— dicarbons. 1064.
— disulfosäure 991.
Phenole 969.
— Erk. 971.
Phenolfarbstoffe 1152.
Phenolhydroxyle 1061.
Phenolin 996.
Phenolkohlensäure 1065.
Phenolphtaleïn 1154.
Phenolphtaleïnanhydrid 1155.
Phenolphtalin 1154.
Phenolsäuren 1060.
Phenolsulfosäuren 990.
Phenolsulfos. Salze 990, 993.
— Zink 991.
Phenoltricarbons. 1064.
Phenolum absol. 972.
Phenosafranin 1151.
Phenoxacetsäure 1005.
Phenoxycoffeïn 1597.
Phenyl 953.
— acetaldehyd 1030.
— acetonitril 1056.
— acetylglycocoll 1056.
— acroleïn 1097.
— acrylsäure 1099, 1103.
— äther 982.
— äthylalkohol 1022, 1037.
— äthylamin 1028, **1686**.
— äthylen 1096.
— äthylsenföl 1057.
— äthylthioharnstoff 1057.
— äthylurethan 957.
— alanin 1057.
— alkohol 971.
— alkylamine 955.
— allylalkohol 1097.
— ameisensäure 1040.
— amidoessigs. 959.
— — nitril 1028.
— amidopropions. 1057.
— amin 953.
— benzol 1118.
— bernsteins. 1059.
— blau 1152.
— borsäure 982.
— bromessigs. 1080.
— bromür 947.
— butylen 1120.
— chinolin **1356**, 1568.
— chloressigs. 1080.
— chlormilchs. 1101.
— chlorür 947.
— cumalin 1648.
— dihydrochinazolin 1357.
— dimethylisopyrazolon 1349.

Phenylessigcarbons. 1059.
— essigsäure 1056.
— galactosazon 925.
— glycocoll 959.
— glycolsäure 1080.
— glycurons. 563.
— glyoxylsäure 1037.
— harnstoff 956.
— hydracryls. 1081, 1082.
— hydrazin 965.
— — Lävulins. 912.
— hydrazinprobe des Harns 891.
— hydrazone 306, 335.
— hydroxylamin 951.
— indulin 1151.
— isobernsteins. 1059.
— isocrotons. 1121.
— isocyanür 959.
— isonitril 959.
— jodidchlorid 947.
— jodür 947.
— lactosazon 922.
— maltosazon 926.
— mercaptan 975.
— milchsäuren 1082.
— naphtalin 1138.
— nitroäthane 948.
— propionsäuren 1057.
— propylalkohol 1022.
— propylen 1097.
— pyridine 1334.
— rosanilin 1144.
— roth 1152.
— säure 971.
— safranin 1144.
— salicylsäure 1076.
— schwefels. 991.
— senföl 959.
— sulfid 975.
— thiobiuret 959.
— -Urethane 957.
— wasserstoff 938.
Phenylate 980.
Phenylenblau 1149.
Phenylenbraun 1148.
Phenylendiamine 961.
Phenylengrün 1149.
Phenylon 1349.
Phesin 990.
Phillygenin 1715.
Phillyrin 1714.
Phlegma 198.
Phleïn 866.
Phlobaphene 1306.
Phloïonsäure 842.
Phloretin 1715.
Phloretinsäure 1181.
Phloridzeïn 1715.
— Ammoniak 1715.
Phloridzin 1715.
Phloroglucide 1681.
Phloroglucin 1019.
Phloroglucinaldehyd 1033.
— carbonsäure 1085.
— Vanilleïn 1035.
Phloroglucit 288, 1020.
Phlorol 997.
Phloron 1013.
Phlorose 1715.
Phloxin 1155.
Phocaensäure 423.
Phönicinschwefels. 1113.
Phönix-Oil 112.
Phoron 337.
Phosot 1016.
Phosphatol 1006.
Phosphin 1147.
Phosphine 709.
Phospho-Guajacol 1006.
Phosphomolybdäns. 1368.
Phosphor, Best. 14.
—, Nachw. 6.
— basen 709.
— fleischs. 1823.
Phosphorigsäure-Aether 604.
Phosphorsäure-Aether 604.
— -Aethyläther 604.
—, Best. in Wein 236.
— — im Harn 810.
—, Best. d. Ammoniumcitrat 576.
Phosphors. Ammon-Magnesium d. Harns 821.
Phosphorsaures Calcium d. Harns 821.
Phosphorsaures Magnes. d. Harns 821.
Phosphorylchinin 1561.
Phosphowolframs.-Lösung 1368, 1817.
Photoanethol 1209.
Photogen 109.
Photosantonin 1624.
Photosantonsäure 1624.
Photoxylin 840.
Phrenosin 1799.
Phtalazine 1358.
Phtaleïne 1154.
Phtalimid 1058.
Phtalsäure 1058.
— aldehyde 1358.
— anhydrid 1058.
Phtalsäuren 1058.
Phtalylchlorid 1058.
Phycinsäure 1678.
Phycit 279.
Phykochrom 1750.
Phykocyan 1750.
Phykoerythrin 1750.
Phykohämatin 1750.
Phyllocyanin 1747, 1877.
Phyllocyaninkupfer 1747.
Phyllocyansäure 1746.
Phylloporphyrin 1747.
Phyllorubin 1747.
Phyllotaonin 1747.
Phylloxanthin 1746.
Physalin 1668.
Physcianin 1320.
Physciol 1320.
Physcion 1136, 1322.
Physetölsäure 697.
Physodalin 1321.
Physodin 1677.
Physodsäure 1321.
Physostigmin 1461.
— Nachw. 1463.
— Salze 1463,
Phytochemie 3.
Phytolaccinsäure 1678.
Phytomelin 1720.
Phytosterin 659, 684.
Picea-Pimarinsäure 1875.
— Pimarolsäure 1875.
— Pimarsäure 1875.
Piceïn 1716.
Picen 1138.
Picenchinon 1138.
Piceol 1716.
Pichurimtalgsäure 436.
Picolincarbons. 1332.
Picoline 1333.
Picolinsäure 1330.
Picolylmethylalkin 1379.
Picrasmin 1658.
— säure 1658.
Picrol 1009.
Pigmente 1736.
Pikamar 1019.
Pikraminsäure 984.
Pikrate 985.
Pikrinsäure 983.
— Nachw. 984.
— Salze 985.
— Untersch. v. Victoriagelb 994.
Pikrinsalpetersäure 983.
Pikroaconitin 1423.
Pikrocrocin 1761.
Pikrocyamins. 984.
Pikroerythrin 1318.
Pikrolichenin 1678.
Pikropodophyllin 1282.
Pikropseudoaconitin 1428.
Pikrosclerotin 1605.
Pikrotin 1646.
Pikrotinsäure 1646.
Pikrotoxin 1644.
— Nachw. 1646.
Pikrotoxinin 1646.
Pikrotoxinsäure 1644, 1646.
Pilezucker 910.
Pillijanin 1601.
Pilocarpen 1204.
Pilocarpidin 1473, 1475.
Pilocarpin 1472.
— Best. 1474.

Pilocarpin, Nachw. 1473.
— säure 1473.
—, Salze 1474.
Pilocarpusöl 1204.
Piluvinsäure 1473.
Pilzcellulose 827.
Pimarinsäure 1875.
Pimarolsäure 1875.
Pimarsäure 1268.
Pimelinketon 489.
Pimelinsäure 489.
Pimpinellöl 1240.
Pinakolin 423.
Pinakoline 269.
Pinakon 336.
Pinakone 268.
Pinastrinsäure 1319.
Pine-apple oil 619.
Pinen 1168, 1169.
— hydrochlorid 1182.
— nitrosylchlorid **1169**, 1182.
Pineytalg 657.
Pinicorretin 1678.
Pinicortannsäure 1312.
Pininsäure 1268.
Pinipikrin 1735.
Pinit 289.
Pinitannsäure 1312.
Pinol 1187.
Pinolhydrat 1187.
Pinonsäure 1169.
Pinussamenöl 677.
Pipecoline 1486.
Pipecolinsäure 1486.
Pipecolylmethylalkin 1379.
Piperazin 714.
Piperideïnbasen 1486.
Piperidin 715, **1484**.
Piperidinbasen 1486.
Piperidincarbonsäuren 1486.
Piperidin-Guajacol 1485.
Piperin 1483.
Piperinsäure 1485.
Piperonal **1036**, 1486.
Piperonalacroleïn 1486.
Piperonylalkohol 1036.
Piperonylsäure **1036**, 1084.
Piperovatin 1487.
Piperylen 139, 141, **1485**.
Pipitzahoinsäure 1760.
Pipmenthol 1222.
Pisangcerylalkohol 1871.
Pisangcerylsäure 1871.
Pisangwachs 1871.
Piscidin 1673, 1877.
Piscidinsäure 1877.
Pitayin 1561.
Pittakal 372, **1018**.
Piturin 1380.
Piuri 1751.
Pivalinsäure 423.
Pix alba 1268.
— liquida 371.
— lithanthrac. 137.
— navalis 372.
— nigra 372.
— solida 372.
Pixol 373.
Placodialin 1322.
Plasmin 1795.
Plasmon 1790.
Platinmohr z. Elementaranalyse 10.
Pleopsidsäure 1320.
Pleuricin 1619.
Plumbagin 1655.
Plumbum tannic. 1311.
Plumierasäure 1665.
Plumierid 1665, 1877.
Pluszucker 928.
Podocarpinsäure 1661.
Podophyllin 1281.
Podophyllinsäure 1281.
Podophylloquercetin 1282.
Podophylloresin 1281.
Podophyllotoxin 1281.
Podophyllsäure 1281.
Poh di Bahia 1136.
Pohoöl 1220.
Poirrier'sches Blau 1143.
— Orange 1148.
Polarisation des Weines 229.
Poleyöl 1224.
Polyäthylenalkohol 270.
Polychroit 1761.
Polychrom 1682.
Polygalasäure 1725.
Polygalin 1723.
Polyglycerin 274.
Polygonin 1137, **1700**.
Polymerie 63.
Polymerisation 68.
Polymethylene 142.
Polymethylenglycole 309.
Polyporsäure 1672.
Polysaccharide 827.
Polysalicylid 1066.
Polysolve 677.
Polystichalbin 1635.
Polystichin 1635.
Polystichinin 1635.
Polystichocitrin 1635.
Polystichoflavin 1635.
Pomeranzenblüthenöl 1193.
Pomeranzenschalenöl 1192.
Pommades 1160.
Ponceau-R. 1157.
Populin 1716.
Porphyrin 1407.
Porphyrinsäure 1752.
Porphyrosin 1407.
Porphyroxin 1529.
Porrisäure 1751.
Porron 1752.
Porschöl 1239.
Porstöl 1239.
Pourpre français 1758.
Prehnitol 944.
Prehnitsäure 1060.
Pressbernstein 1289.
Primerose 1155.
Primula 1144.
Primulacamph. 1679.
Primulin 283, 1679.
Propaescinsäure 1685.
Propan 93, **95**.
Propantetracarbons. 491.
Propargylalkohol 701.
Propargylsäure 701.
Propenyltricarbonsäure 491.
Propepton 1788.
Prophetin 1663.
Propiolsäure 701.
Propiolsäurereihe 700.
Propion 338.
Propionalphenylhydrazin 1117.
Propionamid 589.
Propionitril 743.
Propionsäure 414.
— äther 618.
— aldehyd 328.
— anhydrid 591.
— hydrat 414.
— Salze 414, 415.
Propionylbromid 586.
Propionylchlorid 586.
Propionylcyanid 586.
Propionyljodid 586.
Propyläther 301.
Propylaldehyd 328.
Propylalkohol 257.
— primärer 257.
— secundärer 257.
Propylamidovalerianaldehyd 1373.
Propylamin 708, 709.
Propylbenzole 944.
Propylbenzylalkohol 1022.
Propylbromalhydrat 328.
Propylbromür 257.
Propylcarbinol 258.
Propylcarbonsäure 417.
Propylchloride 177.
Propylcyanür 743.
Propylen 128, **131**.
— glycole 270.
— pseudothioharnstoff 772.
Propylenyl 89.
Propylessigsäure 421.
Propylidenessigsäure 696.
Propylidenoxyd 328.
Propyljodide 177.
Propylmalonsäure 489.

α-Propylpiperidin 1371.
β-Propylpiperidin 1377.
Propylpyridin 1334, 1374.
Propylpyrogalluss. 1019.
Propyltheobromin 1600.
Propyltoluol 945.
Propyl-Urethan 778.
Propylwasserstoff 95.
Prostata siccata 1809.
Protagon 1799.
Protalbinsilber 1791.
Protalbumose 1789.
Protamin 1799.
Protargol 1791.
Proteacin 1709.
Proteasäure 1085.
Proteïde 1796.
Proteïnkörner 1795.
Proteïnmehl 863.
Proteïnstoffe 1772.
Protocatechualdehyd 1033.
Protocatechusäure 1083.
Protocatechyltrimethylphloroglucin 1649.
Protocetrarsäure 1322.
Protocotoin 1649.
Protocurarin 1405.
Protocuridin 1404.
Protocurin 1404.
Protogen 1783.
Protokosin 1633.
Protopin 1517.
Prototoxine 1811.
Protoveratridin 1421.
Protoveratrin 1421.
Provenceröl 663.
Prussiankern 745.
Pseudoaconin 1428.
Pseudoaconitin 1427.
Pseudoaconitsäure 568.
Pseudoalkannin 1737.
Pseudoalkohole 182.
Pseudobaptigenetin 1690.
Pseudobaptisin 1690.
Pseudochinin 1540.
Pseudocinchonin 1556.
Pseudocodeïn 1515.
Pseudoconhydrin 1379.
Pseudocubebin 1670.
Pseudocumenole 998.
Pseudocumidin 961.
Pseudocumol 944.
Pseudocurarin 1405.
Pseudocyan 717.
Pseudocyansäure 758.
Pseudoephedrin 1458.
Pseudoformen 62.
Pseudoformose 877.
Pseudofrangulin 1700.
Pseudoharnsäure 796.
Pseudohyoscyamin 1455.
Pseudoinulin 865.
Pseudoisatin 1114.
Pseudoisopyrin 1615.
Pseudojaborin 1476.
Pseudojervin 1421.
Pseudojonon 1238.
Pseudomauveïn 1144.
Pseudomeconin 1526.
Pseudomerie 61.
Pseudomorphin **1496**, 1509.
Pseudomucin 1788.
Pseudomuscarin 712.
Pseudonarceïn 1527.
Pseudonitrile 744.
Pseudonitrol 182.
Pseudonucleïne 1789.
Pseudopapaverin 1519.
Pseudopelletierin 1584.
Pseudopilocarpin 1476.
Pseudopunicin 1584.
Pseudopurpurin 1135.
Pseudorosolsäure 1153.
Pseudoschwefelcyan 761.
Pseudostrophantidin 1730.
Pseudostrophantin 1730.
Pseudotheobromin 1589.
Pseudotropin 1482.
Pseudotropincarbonsäure 1876.
Pseudoxanthin **793**, 799, 1613.
Psoromsäure 1320, 1321.
Psychosin 1799.
Psyllawachs 1871.
Psyllostearylalkohol 1871.
Psyllostearylsäure 1871.
Pterocarpin 1763.
Ptomaïne 715, **1615**.
Ptomatropine 1618.
Ptyalin 1814.
Ptychotisöl 1219.
Puccin 1532.
Pulegol 1224.
Pulegon 1224.
Pulsatillencampher 1661.
Pulvinsäure 1320.
— anhydr. 1320.
Punicin (Alk.) 1583.
— Salze 1583.
Punicin (Farbst.) 1761.
Pupin 1615.
Purgatin 1874.
Purginsäure 1279, 1875.
Purin 799.
— Kern 799.
Purinkörper 803.
Puriri 1763.
Puro 1823.
Puron 1872.
Purple 1144.
Purpur d. Alten 1761.
Purpurin 1135.
Purpurincarbonsäure 1135.
Purpuringlycosid 1720.
Purpuroxanthin 1134.
— carbons. 1134, **1720**.
Purpursaures Ammon. 796.
Purpurschwefels. 1113.
Purree 1751.
Purreesäure 1751.
Purrenon 1752.
Putrescin 715.
Putzöl 100, 103.
Pyamoid 840.
Pyocyanin **1619**, 1772.
Pyogenin 1799.
Pyoktanin. aureum 1150.
— coeruleum 1144.
Pyosin 1799.
Pyoxanthin 1772.
Pyramidon 1354.
Pyrantin 988.
Pyrarin 1615.
Pyrazin 714.
Pyrazol 1350.
Pyrazolblau 1351.
Pyrazole 339.
Pyrazolin 1350.
Pyrazolon 1350.
Pyrazolonum phenyldimethylicum 1349.
Pyren 1138.
Pyrethrin 1679.
Pyrethrosin 1661.
Pyrethrotoxinsäure 1661.
Pyridin 1325.
— -Basen 216, **1323**.
— — Erk. 1326.
— -Betaïn 1329.
— brompropionsäure 1472.
— carbonsäuren 1330.
— cholin 1329.
— Constitution 1327.
— dicarbons. 1331.
— milchs. **1333**, 1472.
— monocarbons. 1330.
— muscarin 1329.
— pentacarbons. 1333.
— Salze 1327.
— Substitutionsproducte 1328.
— tartrons. 1473.
— tetracarbons. 1333.
— tricarbons. 1332.
Pyridone 1328.
Pyridursäure 1333.
Pyridylacryls. 1333.
Pyridylmethylpyrrolidin 1382.
Pyridylmilchs. 1333.
Pyrimidin 1798.
Pyrocatechin 1004.
Pyrocatechusäure 1004.
Pyrocinchoneronsäure 1331.
Pyrocinchons. 570, **1331**.
Pyrocoll 1337, 1855.

Pyrodin 966.
Pyrogallocarbons. 1085.
Pyrogallol 1017.
Pyrogallol-Chinin 1560.
— -Wismuth 1018.
Pyrogallophtaleïn 1155.
Pyrogallosalol 1077.
Pyrogallovanilleïn 1035.
Pyrogallussäure 1017.
— dimethyläth. 1018.
Pyrogallylaldehyd 1033.
Pyroglutaminsäure 487.
Pyroguajacin 1274.
Pyroinulin 865.
Pyrokoman 703.
Pyrokomensäure 704.
Pyromellithsäure 1060.
Pyron 703.
Pyroncarbons. 703.
Pyrondicarbonsäure 702.
Pyronin 1155.
Pyropapaverins. 1519.
Pyrophosphors. Eisen mit citronens. Ammonium 580.
Pyropissit 109.
Pyropseudoaconitin 1427.
Pyroretin 1291.
Pyroschleimsäure 565.
Pyrotartryls. 537.
Pyroterebins. 696.
Pyrotraubens. 537.
Pyrotritars. 537.
Pyrouvinsäure 537.
Pyroweinsäuren 486.
Pyroxylin 836.
Pyrrhopin 1531.
Pyrrol 939, 1336.
Pyrrolcarbonsäure 1337.
Pyrrolidin 482, 715, 1336.
Pyrrolidincarbonsäure 1877.
Pyrrolin 1336.
Pyrrolroth 1336.
Pyrrolylen 141.

Q.

Quartenylsäure 695.
Quassia, Nachw. 1621.
Quaissasäure 1658.
Quassid 1658.
Quassiin 1658.
Quassol 1658.
Quebrachamin 1410.
Quebrachin 1410.
Quebrachit 289.
Quebrachobasen 1408.
Quebrachogerbsäure 1317, 1410.
Quebrachol 685.
Quecksilberalbuminat 1782.
Quecksilberäthyl 716.
Quecksilberformamid 588.
Quecksilberfulminat 743.
Quecksilberjodid-Jodkalium, Normall. 1369.
Quecksilbermethyl 716.
Quecksilberoxycyanid 739.
Quecksilberpepton 1822.
Quecksilberphenylat 981, 1873.
Quecksilbersalicylat 1874.
Quecksilbersulfoichthyolat 123.
Quellsäure 1868.
Quellsatzsäure 1869.
Quendelöl 1200.
Quercetagetin 1679.
Quercetin 1717.
Quercetinsäure 1717.
Querciglucin 1718.
Quercimelin 1717.
Quercimerins. 1718.
Quercin 929, 1679.
Quercit 288.
Quercitrin 1717.
Quercitrinsäure 1717.
Quevenne'sches Lactodensimeter 1843.
Quillajasäure 1724.
Quillajasaponin 1724.
Quillajasapotoxin 1725.
Quillajin 1724.
Quinetum 1579.
Quiniretin 1538.
Quittenkernöl 676, 677.

R.

Racemate 562.
Racemoinosit 289.
Radicale 21, 27.
— Alkohol- 29.
— dreiwerthige 44.
— einwerthige 43.
— Säure- 29.
— Werthigkeit 29.
— zweiwerthige 44.
Radicaltheorie 26, 29.
— ältere 26.
— neuere 29.
Räumliche Gruppirung d. Atome 54.
Raffinade 909.
Raffinadezucker, flüssiger 901.
Raffineriemelasse 920.
Raffinose 928.
Rahmbest. d. Milch 1841.
Rainfarrenöl 1233.
Ramalsäure 1321.
Rambutantalg 657.
Rangiformsäure 1321.
Rangoonöl 119.
Ranguntheer 119.
Ranzigwerden d. Fette 632.
Raoult'sche Best. d. Molecular gr. 18.
Rapinsäure 698.
Rapskuchen, Senfölgehaltsbest. 776.
Rapssamen, Senfölgehaltsbest. 776.
Ratafia 218.
Ratanhiagerbsäure 1312.
Ratanhiaroth 1312.
Ratanhin 1467.
Raumchemie 61.
Rautenöl 1234.
Reactionsformeln 22.
Rechts-Weinsäure 534.
Rectificationsapparat von Savalle 198.
Reduction org. Verb. 67.
Refraction der Butter 643.
Refractionsäquivalent 77.
Refractometer 78.
Regianin (s. Juglon).
Regina-Purple 1144.
Reichenhaller Oel 1188.
Reichert's Butterpr. 644.
— Zahl 635, 644.
Reihen, homologe 64.
Reinchlorophyll 1749.
Reisstärke 857.
Renes siccati 1809.
Resacetophenon 1038.
Resalgin 1353.
Resedablüthenöl 1238.
Resedageraniol 1238.
Resedawurzelöl 1057.
Resene 1255.
Resenharze 1256.
Reserve 472.
Reservecellulose 841.
Resina alba 1268.
— Anime 1276.
— Benzoës. 1271.
— Colophonium 1269.
— Dammara 1275.
— Dammara austr. 1875.
— Elemi 1276.
— empyreumat. liqu. 371.
— — solida 372.
— Guajaci 1273.
— Jalapae 1278, 1875.
— Laccae 1277.
— Mastiche 1274.
— Pini 1268.
— — burgund. 1269.
— — silv. 1875.
— Podophylli 1281.
— Sandarac 1274.
— Scammoniae 1280.
— Tacamahaca 1277.
Resinae 1252.
Resinate 1255.

Resine 1255.
Resineïn 1270.
Resinole 1255.
Resinolharze 1256.
Resinolsäureharze 1256.
Resinolsäuren 1254.
Resinotannole 1255.
Resisteren 1270.
Resitannole 1256.
Resopyrin 1353.
Resorbin 663.
Resorcin 1007.
— blau 1009.
— carbons. 1083.
— -Chinin 1560.
— dimethyläther 1008.
— gelb 1149.
— methyläth. 1008.
— phtaleïn 1154.
— Quecksilberacetat 1009.
Resorcinol 1009.
Resorcinosalol 1077.
Resorcinsulfos. Kalium 1009.
Resorcylaldehyd 1033.
— säuren 1083, 1757.
Retamin 1610.
Reten 1138.
Retenperhydrür 1138.
Retinasphalt 1291.
Retinit 1291.
Retinol 1270.
Reuniol 1177.
Rhabarbergelb 1135.
Rhabarberon 1700.
Rhamnazin 1734.
Rhamnazinglycosid 1734.
Rhamnegin 1733, 1734.
Rhamnetin 1733, 1734.
Rhamnin 1733, 1734.
Rhamninase 1733.
Rhamninose 1733.
Rhamnit 282.
Rhamnocarthin 1679.
Rhamnochrysin 1733.
Rhamnocitrin 1733.
Rhamnohexit 287.
Rhamnolutin 1733, 1877.
Rhamnonigrin 1733.
Rhamnonsäure 518.
Rhamnose 282.
Rhamnoside 1681.
Rhamnoxanthin 1699.
Rhapontin 1700.
Rheïn 1135, 1700.
Rheïnsäure 1135.
Rheumgerbsäure 1317.
Rheumsäure 1317.
Rhexit 604.
Rhigolen 99.
Rhinacauthin 1679.
Rhinanthin 1718.
Rhinanthin, Nachw. 1719.
Rhinanthogenin 1719.
Rhizocarpsäure 1320, 1321.
Rhodamine 1155.
Rhodan 760.
— äther 764.
— äthyl 765.
— allyl 765.
— aluminium 764.
— ammonium 763.
— eisen 764.
— essigsäure 408.
— isoamyl 765.
— kalium 760.
— methyl 765.
— natrium 762.
— quecksilber 764.
— wasserstoff 760.
— wasserstoffsäure 760.
— — Salze 760.
Rhodeoretin 1279.
Rhodinol 1176, 1177.
Rhodotannsäure 1318.
Rhoeadin 1520.
Rhoeadinsäure 1772.
Rhoeagenin 1521.
Ribonsäure 518.
— anhydrid 518.
Ribose 281, 282.
Ricidin 790, 1614.
Ricin 1808.
Ricinelaïdinsäure 676.
Ricinin 1614.
Ricinisoleïn 674.
Ricinisolsäure 675.
Ricinölsäure 675.
Ricinoleïn 674.
Ricinsäure 676.
Ricinstearolsäure 676.
Ricinusöl 674, 1871.
Ricinusölsäure 675, 698.
Ricinusölsulfos. 677.
Rindermark 639.
Rindertalg 638.
Ringketone 340.
Robigenin 1877.
Robin 1808.
Robinin 1719, 1877.
Roborat 1794.
Roborin 1834.
Roburit 995.
Roccellin 1156.
Roccellinin 1679.
Roccellsäure 490.
Rodinal 986.
Röstgummi 874.
Roggenstärke 854.
Rohcolophen 1182.
Rohfaser 835.
Rohleuchtgas 134.
Rohrzucker 905.
— Best. 915.
Rohrzucker, Nachweis in Pflanzensäften 909.
— Prüf. 918.
Rohrzuckergruppe 826, 876.
Rohzucker 906.
Romit 1707.
Rosaginin 1406.
Rosamin 1147.
Rosanilin 1139, 1141.
— alkylsubstit. 1143.
— phenylirt. 1144.
— sulfosäure 1143.
— technisches 1140.
Rosanilinfarbst. 1139.
Rose bengale 1155.
Roseïn 1142.
Rosenöl 1229.
— deutsches 1230, 1874.
— stearopten 1230.
Rosengeraniol 1231.
Rosenholzöl 1232.
Roseol 1177.
Rosinduline 1151.
Rosinenwein 224.
Rosmarinöl 1194.
— campher 1194.
Rosocyanin 1750.
Rosoglio 219.
Rosolan 1144.
Rosolblau 1152.
Rosolsäure 1152.
— käufliche 1153.
Rotation, specif. 80.
Rothbeize 394.
Rothgerberei 1307.
Rothsalz 377.
Rothtannenöl 1188.
Rothwein, Prüf. 1768.
Rotterin 992.
Rottlerin 1634.
Rouge français 1156.
Roussin'sche Kryst. 1381.
Rubeanwasserstoff 718.
Rubiacin 1720.
Rubiadin 1720.
— glycosid 1720.
Rubiadipin 1720.
Rubiafin 1720.
Rubiagin 1720.
Rubian 1720.
Rubianin 1720.
Rubiansäure 1720.
Rubidehydran 1720.
Rubidin 1334, 1772.
Rubierythrinsäure 1131, 1719.
Rubihydran 1720.
Rubijervin 1420.
Rubin 1142, 1834.
Rubinroth 1142.
Rubiretin 1720.
Rubner'sche Zuckerpr. 890.

Rubreserin 1462.
Rübengummi 871.
Rübenmelasse 908.
— Nachw. 920.
Rübenspiritus 195.
Rübensyrup 920.
Rüböl 669.
— Nachw. 665.
Ruficarmin 1742.
Ruficoccin 1741.
Rufigallussäure 1086, **1135.**
Rufin 1715.
Rufiopin 1135.
Rum 218.
Rumäther 611.
Rumessenz 611.
Rumicin 1135.
Rusaöl 1232.
Rutaceenbasen 1470.
Rutilin 1721.
Rutin 1720.
Rutinsäure 1720.
Rutylalkohol 264.

S.

Sabadillin 1419.
Sabadillsamenalkal. 1414.
— fett 1415.
— öl, äther. 1415.
Sabadin 1419.
Sabadinin 1420.
Sabatrin 1419.
Sabbatin 1735.
Sabinol 1202.
Sabinolacetat 1202.
Saccharate 886, **914.**
Saccharide 1679.
Saccharimeter 915.
Saccharin 518.
— Fahlberg 1051.
— — Best. 1053.
— — leichtlösl. 1053.
— Nachw 1052.
— säure 518.
Saccharon 563.
— säure 563.
Saccharose 905.
— octacetat 913.
Saccharum 905.
— lactis 920.
— saturni 381.
Sacculmin 1869.
— säure 1869.
Sacculminige Säure 1869.
Sachsse'sche Zuckerpr. 890.
Sadebaumöl 1202.
Sächsischblaufärb. 1108.
Sämischgerberei 1307.
Sättigung, part. 343.
Säureamide 586.
Säureanhydride **589**, 1096.
Säureanhydride, einfache 589.
— gemischte 589.
Säureasphalt 110.
Säurechloride 585.
— aromat. 1096.
Säurecyanide 586.
Säurefuchsin 1143.
Säuregelb 1148.
Säuregrad des Harns 810.
Säuregrün 1148.
Säuregruppe, Nachw. 66.
Säurehydroxyl 492, 1061.
Säureimide 587.
Säuren, organ. 340.
— aliphatische 340.
— aromatische 1038.
— einbasische 340.
— Uebersicht 583, 584.
Säurenitrile 741.
Säureradicale 29, **585.**
— Halogenverb. 585, 1096.
Säurespaltung 616.
Säureviolett 1144.
Säurezahl d. Fette 635.
— — Wachses 625.
Safety-nitro-powder 604.
Safflorgelb 1745.
Safran, Prüfung 1761.
Safranbitter 1761.
Safranine 1151.
Safranöl 1233.
Safransurrogat 994.
Safren 1234.
Safrol 1234.
Safrosin 1155.
Saftmelis 910.
Sagapen 1284.
Sagaresinotannol 1284.
Sago 853.
— inländischer 854.
Salacetol 1075.
Sal acetosellae 473.
— polychrest. Seign. 547.
— succini volat. 477.
— tartari 545.
Salamanderalkaloide 1613.
Salazinsäure 1321.
Salbeiöl 1225.
Salicin 1721.
Salicon 1722.
Salicylacetol 1075.
Salicylaldehyd 1031.
Salicylaldoxim 1032.
Salicylamid 1075.
Salicylate 1069.
Salicylessigsäure 1078.
Salicyl-Guajacol 1006.
Salicylid 1066.
— Chloroform 151.
Salicylige Säure 1031.
Salicyl-Methylphenylhydrazon 1032.
Salicyl-Phenetidin **988**, 1076.
Salicylsäure 1063.
— -Aethyläther 1075.
— aldehyd 1031.
— amyläther 1075.
— anhydrid 1066.
— Best. 1068.
— Erk. 1066.
— künstl. 1063.
— -Metakresol s. Salole.
— Methyläther **1074.**
— Nachw. 1068.
— -Naphtoläther 1077.
— -Phenyläther 1075.
— Salze 1069.
— -Thymoläther 1076.
Salicylsaures Ammon etc. 1072.
— Aluminium 1073.
— Hexamethylentetramin 1074.
— Natrium 1070.
— Quecksilber 1073, 1874.
— Wismuth 1069.
Salicylursäure 1068.
Salicylylphenetidin 989.
Saliformin 1074.
Saligallol 1019.
Saligenin **1022**, 1721.
Salinigrin 1722.
Saliphen 989, **1076.**
Salipyrin 1352.
Saliretin 1722.
Salireton 1722.
Salmin 1799.
Salmon 1797.
Salocoll 989.
Salol 1075.
Salophen 1076.
Salpetergeist, versüsster 597.
Salpetersäure, Nachw. im Wein 238.
—, Einw. auf org. Verb. 69.
— -Aether 601.
— -Aethyläther 601.
— -Cellulosen 835.
— -Dulcitäther 285.
— -Glycerinäther 602.
— -Isoamyläther 602.
— -Mannitäther 285.
— -Methyläther 601.
— -Milchsäure 503.
— -Milchzucker 922.
— -Weinsäure 538.
Salpetrige Säure, Einw. auf org. Verb. 70.
— — Nachw. 749.
Salpetrigsäure-Aether 596.

Salpetrigsäure-Aethyläther 597.
— -Butyläther 600.
— -Glycerinäther 274.
— -Isoamyläther 600.
— -Isobutyläther 600.
— -Methyläther 597.
Saluminium insolubile 1073.
— solubile 1073.
Salviol 1225, 1226.
Salzäther, leichter 168, 324.
— schwerer 324.
Salzgeist, versüsster 324.
Samaderin 1679.
Samandaridin 1614.
Samandirin 1613.
Sanatogen 1790.
Sanatol 996.
Sandaracolsäure 1275.
Sandarak 1274.
Sandelholzöl 1235.
Sanguinal 1834.
Sanguinaria-Porphyroxin 1532.
Sanguinarin 1532.
Sanguis draconis 1273.
Sanguis tauri siccus 1833.
Sanoform 1077.
Sanose 1790.
Santal 1762.
Santalen 1235.
Santalid 1763.
Santalidid 1763.
Santalin 1762.
Santaloid 1763.
Santaloidid 1763.
Santalol 1235.
Santalon 1235.
Santaloxyd 1763.
Santalsäure 1762.
Santelholzöl 1235.
Santen 1235.
Santonid 1625.
Santonige Säure 1625.
Santonin 1622.
— Best. 1626.
Santoninacetatdibromid 1625.
Santoninamin 1627.
Santoninoxim 1627.
Santoninphenylhydrazid 1627.
Santoninsäure 1624.
— Salze 1628.
Santonsäure 1624.
Sapanin 1740.
Sapindus-Sapotoxin 1723.
Sapo butyr. 453.
— domestic. 447.
— hispanic. 446.
— kalin. 455.
Sapo kalin. off. 457.
— medicat. 445.
— mollis 457.
— niger 455.
— oleaceus 446.
— sebacinic. 447.
— — pur. 452.
— stearinic. 452.
— unguinosus 457.
— venet. 446.
— viridis 455.
Sapocarbol 996.
Sapogenin 1724.
Sapogenol 1724.
Saponetin 1724.
Saponification 443.
Saponine 1723.
— Nachw. 1725.
Saporubin 1724.
Sapotin 1615, 1726.
Sapotiretin 1726.
Sapotoxin 1724, 1725.
— levant. 1724.
Saprin 715, 1619.
Saprol 996.
Saracenin 1615.
Sarcocollin 1703.
Sarkin 799.
Sarkosin 412.
Sarkosinsäure 417.
Sarsaparille-Saponin 1729.
Sarsasaponin 1729.
Sassafrasöl 1234.
— d. Blätter 1235.
— d. Rinde 1235.
Sativinsäure 672.
Saturationsschlamm 907.
Saturejaöl 1206.
Sauerkleesäure 466.
Sauerkleesalz 473.
Sauerstoff, Best. 15.
— Nachw. 5.
Sauerstoffäther, leichter 313.
— schwerer 316.
Sauerteig 863.
Scammoniaharz 1280.
Scammonin 1280.
Scammonol 1280.
Scammonsäure 1280.
Schäfer'sche Chininprobe 1549.
Schafgarbenöl 1225.
Scharlach, Biebericher 1156.
Schaumwein 224.
Scheele'sches Süss 271.
Scheelisiren des Weines 223.
Scheererit 1138.
Scheibler's Reagens 1368.
Scheideschlamm 907.
Schellack 1277.
Schellack, flüssiger 1278.
— gebleichter 1278.
— raffinirter 1278.
Schieferöle 121.
Schiessbaumwolle 836.
Schiesspulver, rauchschwaches 837.
— weisses 749.
Schiff'sches Nitrometer 12.
Schiffspech 372.
Schillerstoff 1682, 1684.
Schlangengift 1808.
Schlangenwurzelöl 1240.
Schleim des Harns 818.
Schleimharze 1282.
Schleimsäure 564.
Schleimstoffe 1796.
Schlempe 198.
Schmalzarten 632.
Schmelzbutter 640.
Schmelzfarbenbilder 1856.
Schmelzpunktbestimmung, Roth'scher Apparat 74.
— des Wachses etc. 624.
Schmelzpunkte org. Verbindungen 73.
Schmid-Bonczynski's Milchfettbest. 1840.
Schmieröl 100, 112, 119.
— Unterscheidung von russischem und amerikanischem 121.
Schmierseife 455.
— officinelle 457.
— überfettete 457.
Schnellessigfabrik 364.
Schöpsentalg 639.
Schulze'sches Reagens 830.
Schusterpech 372.
Schwaden, feurige 94.
Schwärze 747.
Schwarzbeize 388.
Schwarzkümmelöl 1240.
Schwarzpech 372.
Schweelkohle 109, 1870.
Schwefel, Best. 14.
— Nachweis 6, 762.
Schwefeläther 295.
Schwefelcyanessigsäure 408.
Schwefelcyankalium 760.
Schwefelharnstoff 791.
Schwefelkohlenstoff, Nachweis 608, 773.
Schwefelmethämoglobin 1828.
Schwefelsäure, Best. im Harn 809.
— Best. im Wein 237.
— Einwirkung auf org. Verbindungen 69.
Schwefelsäureäther 594.

Schwefelsäureäther, neutrale 595.
— — saure 594.
— -Aethyläther 596.
— -Methyläther 190, 596.
Schweflige Säure, Best. im Wein 237.
Schwefligsäureäther 593.
— -Aethyläther 593.
— -Methyläther 593.
Schweinefett 647.
— amerikan. 648.
Schweinegalle 1864.
Schweinfurter Grün 403.
Schweizer's Reagens 829.
Schweröl 99, 939.
Scillaïn 1726.
Scillin 866, 1727.
Scillipikrin 1726.
Scillitoxin 1726.
Sclererythrin 1606.
Sclerojodin 1606.
Sclerokrystallin 1606.
Scleromucin 1606.
Sclerotinsäure 1606.
Scleroxanthin 1606.
Scombrin 1800.
Scombron 1797.
Scoparin 1668.
Scopolamin 1455.
— hydrobromid 1457.
— inactives 1456.
— Salze 1457.
Scopoleïne 1457.
Scopoletin 1684.
Scopoligenin 1457.
Scopolin 1456.
Scordeïn 1679.
Scrophularacrin 1679.
Scrophularin 1679.
Scrophularosmin 1679.
Scrubbers 135.
Scutellareïn 1877.
Scutellarin 1679, 1877.
Scyllit 929.
Sebacinsäure 489, 675, 1280.
Sebastin 604.
Sebum bovin. 638.
— cervin. 639.
— hircin. 639.
— ovill. 639.
Secalintoxin 1605.
Secalose 866.
Sedanolid 1206.
Sedanolsäure 1206.
Sedanonsäure 1206.
Sedatin 988, 1349.
Seide, Erk. 834.
— künstl. 840, 1873.
Seidenfibrin 1801.
Seidenleim 416, 1860.
Seife 442.
Seife, durchscheinende 453.
— Eschweger 449.
— gefüllte 443, 449.
— geschliffene 443, 448.
— gewöhnliche 447.
— glatte 448.
— grüne 455.
— Marseiller 446.
— medicinische 445, 454.
— schwarze 455.
— Schweizer 449.
— transparente 453.
— überfettete 457.
— unlösliche 459.
— venetianische 446.
Seifenbaumfett 658.
Seifenleim 444.
Seifenspiritus 457.
Seifenuntersuchung 449.
Seignettesalz 547.
Seitenketten 45.
Sekisanin 1611.
Sekurit 1877.
Sel de Rochelle 547.
Selenharnstoff 791.
Sellerieöl 1205.
Semicarbazid 784.
Semicarbazone 306, 335.
Semiglutin 1856.
Seminin 841.
Seminose 898.
Senecin 1490.
Senecionin 1490.
Seneciosäure 696.
Senegin 1725.
Senföl, äth. 769, 1872.
— — Best. 774.
— — künstliches 770.
— — Prüf. 772.
— fettes 669.
Senföle 765, 1872.
Senfpapier 775.
Senfspiritus 774.
Sennapikrin 1679.
Senna-Isoëmodin 1692.
— nigrin 1692.
— Rhamnetin 1691.
Sennin 1679.
Sennit 290.
Sepirin 1443.
Sepsin 1618.
Septentrionalin 1432.
Septicine 1615.
Sequardin 1809.
Sequojen 1202.
Sericin 416, 1860.
Serin 416, 1784.
Serpentarin 1665.
Serranin 604.
Serumalbumin 1784.
— Best. 1787.
Serumcaseïn 1795.
Serumglobulin 1787, 1795.
Sesamin 680.
Sesamöl 680.
— Nachw. 666.
— — in Margarine 647.
— deutsches 680.
Sesquiterpene 1174.
Sevenbaumöl 1202.
Sevum bovinum 638.
— ovillum 639.
Sheabutter 659.
Sherwoodoil 99.
Shikimen 1727.
Shikimin 1679, 1727.
Shikiminsäure 1095.
Shikimipikrin 1679, 1727.
Siambenzoësäure 1047.
Siaresinotannol 1272.
Siccativ 671.
Sicco 1834.
Sidonal 1095.
Siedepunkte org. Verbindungen 75.
Siedepunktserhöhung 20.
Siegburgit 1291.
Siena 1147.
Sikiminsäure 1095.
Silberfulminat 742.
Silberspiegel 305.
Silveolsäure 1875.
Silvinolsäure 1875.
Silvoresen 1875.
Sinalbin 1727.
Sinalbinsenföl 1728.
Sinamin 772.
Sinapin 1489.
— rhodanwasserstoffs. 1489.
— säure 1489.
Sinapolin 772.
Sinigrin 769, 1711.
Sinistrin 866, 1727.
Sinkalin 710.
Sinodor 386.
Sipeerin 1443.
Sipirin 1443.
Sitogen 1823.
Sitosterin 684.
Skatol 1117.
— carbonsäure 1117.
— chromogen 1117.
Skatoxylschwefelsäure 1117.
Skimmetin 1728.
Skimmin 1728.
Slivovitza 218.
Smaragdgrün 1147.
Smilacin 1728.
Socaloïn 1630.
Sojabohnenöl 671.
Solanaceenbasen 1444.
Solaneïn 1461.
Solanicin 1460.
Solanidin 1460.

Solanin 1459.
— Nachw. 1460.
Solanthsäure 1679.
Solaröl 105, **109**.
Soldaini'sches Reag. 914.
Solferinoroth 1142.
Solidgrün 1146.
Solorinsäure 1321.
Solutio carnis 1822.
— indigo 1110.
Solutol 996.
Solveol 996.
Solvin 677.
Somatose 1818.
Somnal 327.
Sonnenblumenöl 677.
Sonnenschein'sches Reag. 1368.
Sophoretin 1721.
Sophorin 1465, 1721.
Sorbin 929.
Sorbinöl 701.
Sorbinose 929.
Sorbinsäure 701, 1872.
Sorbinsäurereihe 700.
Sorbit **285**, 885.
Sorbose 929.
Sordidin 1322.
Soxhlet, aräometr. Milchfettbest. 1841.
Soxhlet'scher Fettextractionsapparat 1839.
Sozal 993.
Sozojodolpräparate 993.
Sozolsäure 990.
Spaltung racem. Verbindungen in opt. active Formen 56.
Spangrün 400.
Spaniolitmin 1759.
Spanisch Grün 401.
Sparteïn 1385.
— salze 1385.
— sulfat 1385.
Spearmintöl 1224.
Specifische Drehung 80.
Specifisches Volum 71.
Speckgummi 1297.
Speikwurzelöl 1237.
Spergulin 1679.
Spermaceti 620.
Spermin 714.
Spermoil 104.
Sphacelinsäure 1607.
Sphacelotoxin 1605.
Sphaerosphorin 1323.
Sphaerosphorsäure 1323.
Spiegler's Eiweissreagens 1786.
Spiköl 1196.
Spilanthin 1679.
Spindelöl 119.
Spingosin 1799.
Spinnengift 1808.
Spiritus 193.
— aethereus 300.
— aetheris chlor. 324.
— — nitrosi 597.
— blau 1144.
— Cochleariae 767.
— dilutus 214.
— formicar. 351.
— ligni 187.
— Mindereri 380.
— muriatico-aeth. 324.
— nitri dulcis 597.
— nitrico-aeth. 597.
— Oryzae 217.
— pyroaceticus 335.
— sacchari 218.
— salis dulcis 324.
— saponatus 417, **457**.
— sinapis 774.
— vini 193, **214**.
— — absolutus ven. 214.
— — alkoholis. 199, **214**.
— — dilut. 214.
— — gallici 195.
— — rectificat. 214.
— — rectificatiss. 214.
Spirsäure 1063.
Spongin **1802**, 1861.
Sprenggelatine 603.
Sprenggummi 603.
Sprengöl 602.
— Nobel's 603.
Spruce oil 1188.
Squamarsäure 1323.
Stachhydrin 1330.
Stachyose 928.
Stärke 842.
— Best. 847.
— Erk. 845.
— geröstete 874.
— grüne 851.
— lösliche 844, 1873.
Stärkeähnliche Stoffe 864.
Stärkecellulose 843.
Stärkegummi 868, **873**.
Stärkekleister 843.
Stärkesyrup 882.
Stärkezucker 880.
—, Nachw. von unreinem im Wein 229.
Stahlkugeln 557.
Stallprobe d. Milch 1852.
Stampfasphalt 1291.
Stantienit 1290.
Staphisagrin 1433.
Staphisagroïdin 1434.
Staphisagroïn 1433.
Steapsin 1813.
Stearate 440.
Stearin 439.
Stearinamid 589.
Stearine 628.
Stearinkerzenmasse 438.
Stearinöl 699.
Stearinsäure **438**, 698.
— -Aethyläth. 620.
— -Amid 589.
— -Cetyläther 622.
— -Melissyläther 622.
—, Salze d. 440.
—, Natriumsalz d. 452.
Stearinseife 452.
Stearolsäure 698, **702**.
Stearon 439.
Stearophansäure 438.
Stearoptene 1161.
Stearoxylsäure 702.
Stearylalkohol 265.
Steinkohlenbenzin 938.
— Nachw. 101.
Steinkohlengas 134.
Steinkohlenkreosot 1014.
Steinkohlenpech 939.
Steinkohlentheer 134, 137.
Steinkohlentheeröl 939.
— leichtes 939.
— schweres 939.
Steinöl 97.
— amerik. 97, **104**.
— galizisch. 97.
— italien. 115.
— officin. 115.
— pennsylv. 97.
— russisch. 97.
Stellung, axialsymmetrische (*l* cistrans) 60.
— centrischsymmetrische 60.
— correspondirende 59.
— plansymmetrische (*l* cis.) 60.
Stellungsisomerie 52.
Stephanskörnerbasen 1432.
Stercorin 684.
Stereocaulsäure 1321, 1875.
Stereochemie 61.
Stereoisomerie 53.
— des Stickstoffs 61.
— durch asymmetrisch. Kohlenstoff 54.
— durch Doppelbindung 57.
— durch ringförmige Bindung 60.
Sternanisöl 1210.
Stethal 265.
Stibine 710.
Stickstoff, Best. 10.
— — nach Dumas 10.
— — nach Kjeldahl **13**.
— — nach Will und Varrentrapp 12.
— Nachweis 6.
Stickstoffwasserstoffsäure 785.

Stictaurin 1322.
Stilben 1119.
Stinkasant 1284.
Stocklack 1277.
Stonit 604.
Storax 1266.
— amerikan. 1268.
— fossiler 1291.
— gereinigter 1267.
Storaxöl 1267.
Storesin 1267.
Stramonin 1679.
Strausspepsin 1813.
Stroma 1825.
Strontiansaccharate 909. 914.
Strontianverf. der Zuckerdarstellung 908.
Strophantidin 1730.
Strophantidinsäurelacton 1730.
Strophantin 1405, **1729**.
Strophantobiose-Methyläther 1730.
Strophantsäure 1730.
Structurformeln 22.
— geometrische 53.
— räumliche 53.
— stereochemische 53.
Structurisomerie 52.
Structurmodell 36.
Structurtheorie 40.
Struthiin 1724.
Strychnidin 1392.
Strychnin 1387.
— Best. in Strychnospräparaten 1394.
— disulfosäure 1389.
— Erk. 1392.
— jodoform 1397.
— Nachw. 1394.
— Salze 1395.
— salpeters. 1396.
— Trennung von Brucin 1401.
Strychninhydrat 1388.
Strychninmethylammoniumhydr. 1390.
Strychninmethylammoniumjodid 1390.
Strychninperjodid 1390.
Strychninsäure 1391.
Strychninsulfos. 1389.
Strychnol 1391.
Strychnolin 1392.
Strychnosbasen 1387.
Stückenzucker 910.
Stütz-Fürbringer's Eiweissreagens 1786.
Stupp 1138.
Sturin 1799.
Styphninsäure 1008.
Stypticin 1524.
Styracin 1102.
Styracol 1006.
Styrax 1266.
— calamitus 1267.
— gereinigt 1267.
Styrol 1096.
Styroldibromid 1097.
— verbind. 1096.
Styron 1097.
Styrylalkohol 1097.
Suberin 841.
— säure **489**, 842.
Suberon **340**, 489.
Sublimatseife 454.
Substitutionsprocess 31.
Substitutionsproduct 31.
Substitutionstheorie 30.
Succinamid 589.
Succinaminsäure 589.
Succinate 482.
Succindialdoxim 1337.
Succinimid **482**, 589.
— Quecksilber 482.
Succinin 1288.
Succinit 1288.
Succinoabietinsäure 1288.
Succinoabietol 1288.
Succinoresinol 1288.
Succinosylvinsäure 1288.
Succinum 1288.
Succinylbernsteinsäure 1012.
Succinylchlorid 586.
Succinylphenetidin 988.
Sucrol 981.
Sudanroth 1156.
Südweine 240.
Süssholzzucker 1703.
Süssweine 240.
Suinter 681.
Sulfäther 302.
Sulfaminbenzoësäure 1053.
Sulfaminol 960.
Sulfanilsäure 955.
Sulfindigsäure 1113.
Sulfine 302.
Sulfinsäuren 302, 969.
Sulfitcellulose 828.
Sulfobenzid 969.
Sulfobenzoësäure 1044.
Sulfobernsteinsäure 480.
Sulfocamphylsäure 1245.
Sulfocarbaminsäure 790.
Sulfocarbimid 760.
Sulfocarbonsaurer Aether 607.
Sulfocodid 1511.
Sulfoessigsäure 357.
Sulfoharnstoff 791.
Sulfoindigsäure 1113.
Sulfokohlensäureäther 607.
Sulfoleïnat 677.
Sulfonal 291.
Sulfone 302, 969.
Sulfongruppe 593.
Sulfonsäuren **291**, 593.
— aromat. 968.
Sulfopseudoharnsäure 795.
Sulfosäuren 593.
— aromat. 144, **968**.
Sulfoxyazobenzol 1149.
Sulfozimmtsäuren 1100.
Sumatracampher 1250.
Sumpfgas 93.
Sunlight 104.
Surinamin 1467.
Sycocerylalkohol 1022.
Sycoretin 1679.
Sykorin 1053.
Sykose 1053.
Sylvestren 1170.
— nitrosylchlorid 1170.
Sylvinsäure 1271.
Symphorol 1599.
Symphyto-Cynoglossin 1610.
Synantherin 864.
Synanthrose 866.
Synaptase 1802.
Synthese 2, 22.
Syntonin 1793.
Syntonine 1775.
Syringenin 1731.
Syringin 283, 1731.
Syringinaldehyd 1732.
Syringinsäure 1731.
Syringopikrin 1732.
Syrup, indischer 906.
— — Prüf. 919.
Syrupus hollandic. 919.

T.

Tabakextract 1380.
Tabakwachs 628.
Tacamahac 1277.
Taeniin 1632.
Taffia 218.
Taigusäure 1755.
Talg 638.
Talgarten 632.
— vegetab. 657.
Talgbaumfett 657.
Talgkornschmierseife 455.
Talgsäure 438.
Talgseife 443, **447**.
— reine 452.
Talit 287.
Talonsäure 519.
Taloschleimsäure 565.
Talose 899.
Tampicin 1732.
Tampicinsäure 1732.
Tampicolsäure 1732.
Tanaceten 1226.

Tanacetin 1666.
Tanacetketocarbonsäure 1226.
Tanacetogendicarbonsäure 1202, 1226.
Tanacetol 1226.
Tanacetondicarbonsäure 1202.
Tanacetsäure 1666.
Tanacetumgerbsäure 1318.
Tanghinin 1679, **1731**.
Tannal 1093.
Tannalbin 1783.
Tannalum solubile 1093.
Tannate 1092.
Tannecortepinsäure 1312.
Tannenöl, canadisches 1188.
Tannenzapfenöl 1188.
Tannigen 1094.
Tannin 1088.
Tannoform 1094.
Tannoïde 1305.
Tannolharze 1256.
Tannon 1094.
Tannopin 1094.
Tannopinsäure 1312.
Tanosal 1016.
Tapiocastärke 852.
Taraxacerin 1679.
Taraxacin 1679.
Tarchonylalkohol 266.
Tarconin 1525.
— methyljodid 1523.
Taririnsäure 692.
Tarnin 1525.
Tartarus 541.
— albus 541.
— ammoniat. 550.
— boratus 556.
— boraxat. 556.
— chalybeatus 557.
— crudus 541.
— depurat. 542.
— emetic. 552.
— ferratus 557.
— ferruginosus 557.
— natronat. 547.
— purus 543.
— regener. 541.
— ruber 541.
— solubil. ammon. 550.
— stibiat. 552.
— tartarisat. 545.
Tartersäure 534.
Tartralsäure 537.
Tartrate 540.
Tartrazin 563, 1150.
Tartrelsäure 537.
Tartronsäure **522**, 885.
Tartronylharnstoff 795.
Tartrylsäure 537.
Tataeiweiss 1779.
Taurin 1864.
Taurocarbaminsäure 1864.
Taurocholsäure 1864.
Tautomerie 61.
Taxin 1443.
Tchers 1612.
Tectochrysin 1660.
Teichmann'sche Blutkr. 1829.
Telaescin 1685.
Templinöl 1188.
Temulin 1615.
Teracamphen **1169**, 1183.
Teraconsäure 530, **570**.
Teracrylsäure 696.
Tereben 1181.
Terebenten 1169.
Terebinsäure 530.
Terebinthina canad. 1258.
— cocta 1269.
— communis 1256.
— laricina 1257.
— veneta 1257.
Terephtalsäure 1059.
Teresantalsäure 1235.
Teropiammon 1522.
Terpadiene 1166.
Terpene 1166.
— Classification 1168.
— olefinische 1177.
— Uebersicht 1173.
Terpensuperoxyd 1162.
Terpentin 1256.
— amerik. 1257.
— Bordeaux- 1875.
— deutscher 1257.
— französ. 1257.
— gekochter 1269.
— gemeiner 1256.
— Jura- 1875.
— Strassburger 1258.
— venetian. 1257.
Terpentinöl siehe auch Fichtennadelöl u. ähnliche.
Terpentinöl 1180.
— amerik. 1180.
— deutsches 1180.
— englisches 1180.
— französ. 1180.
— Nachweis 1165.
— ozonisirtes 1181.
— Patent- 1185.
— rectificirtes 1181.
— russisches 1180.
— salzsaures 1182.
— schwedisches 1181.
— venetian. 1180.
Terpentinöldichlorhydr. **1183**, 1186.
Terpentinölhydrojodid 1186.
Terpentinölmonochlorhydr. 1182.
Terpentinölnitrosylchl. 1182.
Terpentinölsurrogat 100.
Terpentinspiritus 1180.
Terpenylsäure 530.
Terpin 1186.
Terpinen **1170**, 1186.
— nitrit 1171.
Terpineol 1177, **1186**.
Terpinhydrat 1185.
Terpinol 1187.
Terpinolen 1170.
Terra foliat. tartar. 374.
— — cryst. 377.
— japonica 1293.
Tetanin 1613, 1619.
Tetano-Cannabin 1613.
Tetanotoxin 1618.
Tetanus-Antitoxin 1811.
Tetraacetylcellulose 831.
Tetraäthylharnstoff 783.
Tetraäthyltetrazon 716.
Tetraalkylammoniumbasen 706.
Tetraalkylammoniumjodide 705.
Tetraalkylbenzole 944.
Tetraamidobenzole 961.
Tetrabromanemonin 1662.
Tetrabrombrenzcatechin 1005.
Tetrabromchinolin 1342.
Tetrabromfluoresceïn 1155.
Tetrabromhemlockgerbsäure 1312.
Tetrabrommethan 160.
Tetrabrommorphinhydrobromid 1495.
Tetrabutyrylcellulose 831.
Tetrachloraceton 1020.
Tetrachloräthane 167, 172.
Tetrachloräthylen 172.
Tetrachlorchinon **974**, 1012.
Tetrachlorfluoresceïn 1155.
Tetrachlormethan 157.
Tetrachlorphtalsäure 1121.
Tetradecan 93, 96.
Tetradecylen 128.
Tetrahydrobenzaldehyd 1448.
Tetrahydrobenzoësäure 1045.
Tetrahydrobenzol 142.
Tetrahydrocarveol 1002, 1205.
Tetrahydrocarvol 1222.
Tetrahydrocarvon 1205.
Tetrahydrocarvylamin 1205.
Tetrahydrochinolin 1342.

Tetrahydrochinon 1012.
Tetrahydroharmin 1471.
Tetrahydroharnsäure 1872.
Tetrahydroisochinolin 1355.
Tetrahydromesitylen 142.
Tetrahydromethylchinolin 1355.
Tetrahydronaphtalin 1122.
Tetrahydronaphtalintetracarbons. 1121.
Tetrahydronaphtole 1124, 1125.
Tetrahydronaphtylamin 1123.
Tetrahydropapaverin 1519.
Tetrahydroparachinanisol 1347.
Tetrahydrophtals. 1058.
Tetrahydropyridine 1486.
Tetrahydropyrrol 482, **1336.**
Tetrahydrostrychnin 1392.
Tetrahydroterephtalsäure 1059.
Tetrahydrotoluol 142.
Tetrahydroxylol 142.
Tetrajodäthylen 165.
Tetrajodfluoresceïn 1155.
Tetrajodmethan 166.
Tetrajodphenolphtaleïn 1154.
Tetrajodpyrrol 1337.
Tetrakosan 93.
Tetramethyläthylendiamin 1516.
Tetramethylalloxanthin 1593.
Tetramethylammoniumhydr. 709.
Tetramethylammoniumjodid 709.
Tetramethylapianol 1688.
Tetramethylapianolcarbonsäure 1687.
Tetramethylbenzol 944.
Tetramethylen 143.
— diamin 715.
— dicarbons. 570.
— hämatoxylin 1754.
— hämatoxylon 1754.
— imid 715.
— luteolin 1756.
— methylendiamin 309.
Tetramethyl-paradiamidobenzol 961.
— paraphenylendiamin 961.
— quercetin 1734.
— thioninchlorid 1145.
Tetranitroanthrachinon 1292.
Tetranitrochrysazin 1134.
Tetrantheraöl 1241.
Tetraoxyadipinsäure 563.
Tetraoxyanthrachinone 1135.
Tetraoxybenzol **1020,** 1709.
Tetraoxybenzophenon 1752.
Tetraoxybernsteins. 563.
Tetraoxystearins. 672.
Tetraoxyvalerians. 517.
Tetraphenyläthan 1119.
Tetraphenyläthylen 1119.
Tetraphenylmethan 1048.
Tetratereben 1182.
Tetraterebenten 1184.
Tetraterpene 1175.
Tetrathiochlorsalicylsäure 1078.
Tetrazone 716.
Tetrolsäure 701.
Tetronal 293.
Teucrin 1735.
Teufelsdreck 1284.
Textiloïd 1301.
Thalictrin 1615, 1678.
Thalleiochin 1541.
— reaction 1540.
Thallin 1347.
Thallinsalze 1348.
Thallinsulfat 1348.
Thapsiaharz 1282.
Thapsiasäure 490.
Thebaicin 1517.
Thebain 1515, 1876.
Thebainmethylhydroxyd 1516.
Thebanidin 1876.
Thebaol 1498, **1516.**
Thebenin 1516, 1876.
Thebenol 1517.
Thee, Prüf. 1313.
Theegerbsäure 1313.
— Best. 1313.
Theeöl 1315.
Theer, animal. 1334.
— farbstoffe 1139.
— — Anwendung 1157.
— — Nachw. im Wein 1768.
Theeröl 372.
Theerwasser 372.
Theïn 1589.
Theobromasäure 442, 654.
Theobromin 1585.
— Best. 1588, **1596.**
— Erk. 1586.
— -Lithiumsalicyl. 1588.
— -Natriumsalicyl. 1588.
— salicylat 1588.
— Salze 1587.
— Synthesen 1585.
Theobromursäure 1587.
Theophyllin 1588.
Theorie, Aetherin- 30.
— d. Atomverk. 40.
— d. Paarlinge 33.
— dualistische 25.
— elektrochem. 26.
— Kern- 33.
— Radical- 26.
— Structur- 40.
— Substitutions- 30.
— Typen- 32, 35.
— Unitar- 34.
Therapinsäure 651.
Thermifugin 1349.
Thermin 1123.
Thermodin 990.
Theursäure 1587.
Theveresin 1735.
Thevetin 1735.
Thiacetsäure 368.
Thialdin 316.
Thiercellulose 842.
Thierchemie 3.
Thierfarbstoffe 1735.
Thiergummi 872.
Thieröl 1334.
— äther. 1335.
Thierschit 467.
Thilanin 682.
Thioacetaldehyd 316.
Thioäther 302.
Thioalanin 415.
Thioalkohole 290.
Thioallyläther 691.
Thioamide 587.
Thioamidopropions. 415.
Thiobenzaldehyd 1026.
Thiocarbamid 791.
Thiocarbaminsäure 790.
Thiocarbanilid 959.
Thiocol 1006.
Thiocyanate 760.
Thiocyansäure 760.
— Aether 764.
— Salze 760.
Thiocyans. Ammon. 763.
— Aethyl 765.
— Allyl 765.
— Isoamyl 765.
— Kalium 760.
— Methyl 765.
— Natrium 762.
Thiocyanverbind. 760.
Thioessigsäure 358.
Thioessigs. Ammon. 358.
Thioform 1078.
Thioformaldehyd 767.
Thioglycolsäure 407.
Thioharnstoff 791.
— alkylirter 766.
Thiokohlensäure, Amidoverbindung 790.
— Aether 607.

Thiokohlensäurephenyläther 982.
Thiol 123.
Thiolinsäure 124.
Thiolum liquidum 124.
Thiomilchsäure 1801.
Thionin 1145.
Thionursäure 795.
Thiooxydiphenylamin 960.
Thiophen 103, **939.**
— dijodid 940.
— sulfos. Natr. 940.
Thiophenol 974.
Thiophenole 971.
Thiophensäure 1321.
Thioresorcin 1009.
Thiosapolcocosseife 458.
Thiosapolnatrium 458.
Thiosapolpräparate 457.
Thiosinamin 771.
Thiothymol 1000.
Thiotolen 943.
Thiouramil 793.
Thiourethane 790.
Thiuret 959.
Thomasschlacke, Phosphorsäurebest. 576.
Thran, gewöhnl. 653.
Thrombin 1792.
Thujaketoncarbonsäure 1226.
Thujamenthol 1226.
Thujaöl 1226.
Thujen 1226.
Thujetin 1732.
— säure 1732.
Thujigenin 1732.
Thujin 1732.
Thujon 1225, **1226.**
Thujylalkohol 1226.
Thymacetin 1001.
Thymen 1219.
Thymiancampher 998.
Thymianöl 1218.
Thymiansäure 998.
Thymin 1798, 1877.
— säure 1798.
Thymochinon 999.
Thymochinonoxim 1000.
Thymoform 1001.
Thymohydrochinon 999.
Thymoïl 999.
Thymol 998.
— -Natrium 1000.
— -Quecksilber 1000.
— — acetat 1000.
— sulfosäuren 999.
Thymosalol 1076.
Thymotinaldehyd 1033.
Thymotinsäure 1000.
Thymotylalkohol 1023.
Thymus siccatus 1809.
Thymylwasserstoff 945.
Thyraden 1809.
Thyreoantitoxin 1809.
Thyreoidin 1809.
Thyreoproteïd 1809.
Thyrojodin 1808.
Tiglinaldehyd 692.
Tiglinalkohol 691.
Tiglinsäure 695.
Tiliacin 1735.
Tiliadin 1679.
Timboin 1646.
Timbol 1647.
Tinctura Cupri acet. Rad. 399.
— ferri acet. aeth. 392.
— — — Rad. 392.
— formicar. 351.
— gallarum 1092.
— sacchari tosti 911.
Tinkawantalg 657.
Tischlerleim 1857.
Toilettenseife 453.
Tolen 1266.
Tolubalsam 1266.
Toluchinolin 1356.
Toluidinblau 1145.
Toluidine 960.
Toluol 943.
— benzoësäure **1043,** 1047.
— sulfosäuren 969.
Toluresinotannol 1266.
Tolusafranin 1151.
Toluylen 1119.
Toluylenblau 1149.
Toluylendiamin 961.
Toluylenglycol 1026.
Toluylenroth 1150.
Toluylsäuren 1056.
Tolylaldehyde 1030.
Tolylalkohole 1022.
Tolylessigsäuren 1057.
— hydroxylamin 951.
Tolypyrin 1354.
Tolypyrinsalicylat 1354.
Tolysal 1354.
Tonkabohnencampher 1103.
Tonquinol 950.
Topfcurare 1404.
Tormentillgerbs. 1317.
Tormentillroth 1317.
Totalreflectometer 78.
Totalrefractometer 78.
Tournantöl 663, **678.**
Toxalbumine 1807.
Toxicarin 1664.
Toxicodeudronsäure 1679.
Toxine 1810.
Toxone 1810.
Trachylolsäure 1276.
Traganthgummi 871, 1873.
Traganthin 871.
Trans-Verbindungen siehe Verbindungen selbst.
Traubenkernöl 677.
Traubensäure 560.
Traubensaure Salze 562.
Traubenzucker 880.
— Best. im Harne 891, 897.
— Best. im Pflanzens. 897.
— Best. im Weine **228,** 897.
— Erk. 887.
— gruppe 826, 876.
— inactiver 898.
— käuflicher 882.
— Links- 898.
— Nachw. im Harne 887.
— reiner 881.
— synthese 881.
Traumaticin 1305.
Trefusia 1833.
Trehala 927.
Trehalose 927.
Tresterbranntwein 195.
Tresterwein 224.
Triacetamid 589.
Triacetin 275.
Triacetonamin 337.
Triacetyl-Barbaloin 1630.
Triacetylcellulose 831.
Triacetyldextrin 875.
Triacetylgallussäure 1086.
Triacetyloxyhydrochinon 1020.
Triacetylpyrogallol 1019.
Triacetylstärke 846.
Triäthylamin 709.
Triäthylenalkohol 270.
Triäthylendiamin 713.
Triäthylglycocoll 413.
Triäthylharnstoff 783.
Triäthylphosphat 604.
Triäthylphosphin **710,** 773.
Triäthylrosanilin 1143.
Triäthylsulfinhydroxyd 302.
Triäthylsulfinjodid 302.
Trialkylamine 705.
Trialkylbenzole 942, **944.**
Trialkylnitrile 705.
Trialkylphenylammoniumbasen 956.
Triallylamin 709.
Triamidobenzol 961.
Triamidodiphenyltolylmethan 1153.
Triamidophenol 984.
Triamidotriphenylmethan 1153.
Triamine **704,** 715, **961.**
Trianospermatin 1615.

Trianospermin 1515.
Triarachin 669.
Tribenzylamin 960.
Tribromacetaldehyd 327.
Tribromäthan 175.
Tribromaloin 1630.
Tribromanethol 1209.
Tribromanilin 955.
Tribromchinolin 1342.
Tribromessigsäure 410.
Tribromhydrocoton 1650.
Tribrommethan 159.
Tribrommilchs. 503.
Tribromoxyconiin 1378.
Tribromphenol 973.
— brom 973.
Tribrompropan 271.
Tribrompyrogallol 1018.
Tribromquassid 1658.
Tribromresorcin 1008.
Tribromsalol 1076.
Tributyrin 629.
Tricalciumsaccharat 914.
Tricarballylsäure 491.
— Aethyläther 686.
Tricarbopyridinsäuren 1332.
Trichinoyl 1021.
Trichloracetaldehyd 317.
— hydrat 320.
Trichloracetylchlorid 409.
Trichloräthane 172, 173.
Trichloräthylalkohol 322.
Trichloräthylen 172.
Trichloräthylendichl. 167.
Trichloräthylidenglycol 320.
Trichloral 319.
Trichloraldoxim 320.
Trichloraloin 1630.
Trichloranilin 955.
Trichlorbenzol 947.
Trichlorbrenztraubens. 517.
Trichlorbuttersäure 329.
Trichlorbutylaldehyd 329.
Trichlorbutylalkohol 330.
Trichlorchinon 974.
Trichlorcrotonaldehyd 329.
Trichloressigsäure 409.
Trichlorhydrin 275.
Trichlorisoglycerins. 517.
Trichlormethan 149.
Trichlormethylparacons. 585.
Trichlormilchsäure 503.
Trichlormilchsäureäther 522.
Trichlormilchsäuretrichloräthylidenäther 319.
Trichlorphenol 973.
Trichlorpropan 275.
Trichlorpseudobutylalkohol 337.
Trichlorpurin 798, 802.
Trichlorstrychnin 390.
Tricyanchlorid 740.
Tricyanhydrin 491.
Tricyankern 745.
Tricyansäure 759.
Tridecan 93, 96.
Tridecylen 128.
Tridecylsäure 436.
Trielaidin 700.
Trierucin 669, 700.
Triferrin 1824.
Triglycolamidsäure 408.
Trigonellin 1329.
Triisoamylen 132.
Triisovalerin 629.
Trijodacetaldehyd 328.
Trijod-Diphenacetin 990.
Trijodessigsäure 410.
Trijodkresol 997.
Trijodmethan 161.
Trikosan 93.
Trikresol 995.
Trilaurin 629.
Trimellithsäure 1060.
Trimesinsäure 1060.
Trimesitinsäure 1333.
Trimethyläsculetins. 1684.
Trimethyläthylen 132, 133.
Trimethyläthylenhydrat-Ammoniumhydr. 710.
Trimethylamin 708.
Trimethylbenzoësäure 1058.
Trimethylbenzole 944.
Trimethylbernsteinsäure 1246.
Trimethylbrasilon 1740.
Trimethylcarbincyan. 423.
Trimethylcarbinol 258.
Trimethylcolchicinsäure 1413.
Trimethylen 143.
— bromid 143.
— carbons. 695.
— diamin 715.
— dicarbons. 570.
— glycol 276.
— imid 715.
— tricarbons. 569.
Trimethylessigsäure 423.
Trimethylgallussäure 1709.
Trimethylglycocoll 412.
Trimethylharnsäure 1597.
Trimethyloxäthylammoniumhydr. 710.
Trimethyloxyhydrochinon 1684.
Trimethylphloroglucin 1020.
Trimethylpyridin 1334.
Trimethylrosanilin 1143.
Trimethylsulfinhydroxyd 302.
Trimethylsulfinjodid 302.
Trimethyltetraoxybenzol 1663.
Trimethyltricarballylsäure 1246.
Trimethylvinylammoniumhydr. 712.
Trimethylxanthin 1589.
Trimyristin 629.
Trinitrin 602.
Trinitrobenzol 950.
Trinitrobutyltoluol 950.
Trinitrocellulose 836.
Trinitrochlorbenzol 984.
Trinitrodicellulose 839.
Trinitroeuxanthon 1752.
Trinitrokresol 995, 1742.
Trinitrokresotins. 1742.
Trinitronaphtol 1125.
Trinitrophenol 983.
— β-, γ- und δ- 985.
Trinitroresorcin 1008.
Trioleïn 700.
Trional 293.
Triosen 877.
Trioxyacetophenon 1019.
Trioxyadipinsäure 562.
Trioxyanthrachinone 1134.
Trioxybenzoësäure 1085.
Trioxybuttersäure 517.
Trioxydicarbonsäuren 562.
Trioxydiphenyltolylmethan 1153.
Trioxyflavon 1687.
Trioxyglutarsäure 281, 562.
Trioxyhexamethylen 1020.
Trioxyhydrocymol 1187.
Trioxyindol 1115.
Trioxymethylanthrachin. 1137.
Trioxymethylen 309.
Trioxymethylnaphtochin. 1751.
Trioxynaphtalin 1127.
Trioxyphenylessigsäure 1085.
Trioxypyridine 1329.
Trioxysparteïn 1385.
Trioxystearins. 517, 676.
Trioxytriphenylmethan 1153.
Tripalmitin 629.
Tripelphosphat 821.
Triphenylamin 960.
Triphenylbenzol 1118.
Triphenylguanidin 959.

Triphenylmethan **1118**, 1141.
Triphenylrosanilin 1144.
Trirapin 669.
Trisaccharide 827, **877**.
Tristearin 629.
Triterpene 1175.
Triticin 283, 866.
Tritopin 1529.
Tritoxine 1811.
Triundecylensäure 1871.
— anhydr. 1872.
Trockensubstanz d. Milch 1836.
— Berechnung 1850.
— Tabelle 1847.
Trockenweine 241.
Trommer'sche Zuckerpr. 888.
Tropacocaïn 1481.
Tropäoline 1148, 1149.
Tropasäure 1081.
Tropeïne 1449, 1453.
Tropidin 1447, 1876.
Tropidinmethylhydroxyd 1448.
Tropigenin 1448.
Tropin 1447.
— säure **1448**, 1479.
Tropinon 1448.
Tropon 1824.
Tropylen 1448.
Tropyliden 1449.
Truxillin 1481.
Truxillsäuren **1102**, 1481.
Trypsin 1813.
Tuberculin 1809.
Tuberculinose 1810.
Tuberculinsäure 1810.
Tuberculoïdin 1810.
Tuberculosamin 1800.
Tuberon 1234.
Tuberoseöl 1234.
Tubocurare 1403.
Tubocurarin 1403.
Türkischroth 1133.
— öl 677, 678.
Tulucunin 1679.
Tumenol 124.
— pulver 124.
— sulfon 124.
— sulfosäure 124.
Tungbaumöl 677.
Tunicin 842.
Turacin 1772.
Turanose 929.
Turnbull's Blau 755.
Turpethin 1281.
Turpethol 1281.
Tussol 1352.
Tylophorin 1615.
Typen 36.
— abgeleitete 37.
Typen, chemische 33.
— Combinations- 39.
— gemischte 39.
— mechanische 32.
— moleculare 32.
— multiple 38.
— primäre 38.
— secundäre 38.
— tertiäre 38.
— theorie 32.
— — ältere 32.
— — neuere 35.
Typhotoxin 715, **1619**.
Tyroleucin 1776.
Tyrosin 1082.
— im Harn 822.
Tyrotoxin 1618.

U.

Ugandaaloïn 1876.
Ulexin 1465.
Ulmin 1868.
— säure 1868.
— substanzen 911, **1868**.
Umbelliferon 1106.
Umbellol 1207.
Umbellsäure 1105.
Umbellulsäure 435.
Umbicularsäure 1321.
Umlagerung, moleculare 70.
Undecan 93, 96.
Undecolsäure 702.
Undecylalkohole 264.
Undecylen 128.
Undecylensäure 675, **697**, 1872.
Undecylsäure 435.
Unguentum Paraffini 114.
Unitätstheorie 34.
Unitartheorie 34.
Unschlitt 639.
Unterchlorigsäureäther 596.
Untergährung 246.
Unterhefe 254.
Unterlauge 446, 448.
Uramidocrotonsäure 792.
Uramil 795, 796.
Uranin 1155.
Urari 1402.
Urate **793**, 821.
Urea 779.
Urechitin 1735.
Urechitoxin 1735.
Ureïde 783.
Urethane 777, 1872.
Urethylan 777.
Ureum 779.
Urinsäure 792.
Urobilin 804, 805, 1866.
Urobilinogen 805.
Urobutylchlorals. 330.
Urochloralsäure 322.
Urochrom 804.
Uroerythrin 804, 806.
Urofuscohämatin 1772.
Uroleucinsäure 1085.
Uromelanin 1772.
Urometer 807.
Uropherin 1588.
Uroroseïn **807**, 1772.
Urorubin 1772.
Urorubrohämatin 1772.
Urosin 1095.
Urosolvin 1095.
Urostealith 823.
Urotheobromin 799.
Urotropin 312.
Urotropin-Chloral 312.
Urotropinum salicylic. 1074.
Uroxansäure 797.
Urson 1668.
Usèbe's Grün 1145.
Usnetinsäure 1321, 1875.
Usninsäure 1319.
Usnolsäure 1319.
Uvinsäure 537.
Uvitinsäure 1059.
Uvitoninsäure 1332.

V.

Vacciniin (siehe Arbutin) 1689.
Valeral 331.
Valeramid 589.
Valeren 132.
Valerianate 427.
Valerianin 1615.
Valeriansäure, gewöhnl. 423.
— Anhydr. 591.
— normale 421.
— officinelle 423.
Valeriansäurealdehyd 330.
Valeriansäuren 420.
Valerolacton 514.
Valeron 338.
Valerydin 988.
Valerylen 139. 141.
Valeryl-Guajacol 1006.
— -Kreosot 1016.
— -Phenetidin 988.
Valsol 1119.
Valylen 142.
Vanadinschwefels. 1368.
Vanillin 1033.
— Best. in Vanille 1035.
— künstl. 1034.
— Nachw. 1035.
Vanillinalkohol 1035.

Vanillinoxim 1035.
Vanillinphenetidin 1035.
Vanillinsäure 1035, 1084.
Vanilloylcarbonsäure 1034.
Vaporimeter von Geissler 213.
Variolarin 1679.
Vaseline 100, 113.
— amerikanische 114.
— deutsche 114.
— künstliche 114.
— natürliche 114.
— österreichische 114.
Vasogen 682, 1119.
Vasol 1119.
Vateriatalg 657.
Veilchenduft 1238.
Veilchenwurzelöl 1238.
Vellarin 1679.
Vellosin 1408.
Venetianerlack 1743.
Ventosarsäure 1321.
Verantin 1720.
Veratralbin 1420.
Veratridin 1418.
Veratrin 1415.
— kryst. 1417.
— Nachw. 1418.
— officin. 1415.
— Salze 1418.
— wasserl. 1418.
Veratroïdin 1421.
Veratroïn 1418.
Veratrol 1007.
Veratrumsäure 1084.
Verbandwatte 833.
Verbenaöl 1239.
Verbenon 1239.
Verbindungen, aliphat. 48.
— aromat. 50.
— gesättigte 49.
— ungesättigte 49.
Verbrennungsofen 9.
Verbrennungsrohr 8.
Verbrennungswärme 82.
Verdrängungsapparat 1089.
Vergährungsgrad d. Bieres 250.
Verhalten, optisches 77.
— organ. Verbindungen gegen Agentien 65.
Verharzung 1161.
Verin 1418, 1419.
Vernin 789.
Verseifung 272, 443, 593.
— kalte (Henriques) 625.
Verseifungszahl 625, 635.
Vert Usèbe 1145.
Verwesung 256.
Vestrylamin 1170.
Vesuvin 1147, 1148.
Vetiveröl 1238.
Viburnin 1679.
Vicin 1467.
Victoriablau 1145.
Victoriagelb 994.
— Nachw. 994.
Victoriagrün 1146.
Victoriaorange 994.
Vierfach-Bromkohlenstoff 160.
Vierfach-Chlorkohlenstoff 157.
Vierfach-Jodkohlenstoff 166.
Vigorit 604.
Vincetoxin 1732.
Vincin 1679.
Vincoline 1771.
Vinetin 1437.
Vino maestro 240.
— tierno 240.
Vinyläther 691.
Vinylalkohol 688.
Vinylamin 713.
Vinylbenzol 1096.
Vinylbromid 175.
Vinylchlorid 170, 171.
Vinyldiacetonamin 1484.
Vinylguajacol 1707.
Vinyljodid 141.
Vinylquecksilberoxychl. 689.
Vinylschwefelsäure 141.
Vinylsulfid 691.
Vinyltriacetonamin 1484.
Violanilin 1148, 1151.
Violaquercitrin 1721.
Violet bleu 1144.
— de Paris 1144.
— impérial 1144.
— rouge 1144.
— solide 1150.
Violett, Alt- 1144.
— -S. 1148.
Violin 1144, 1615.
Violursäure 795, 797.
Virginia-Vaseline 114.
Viride aeris 400.
Viridin 1334.
Viridinsäure 1313.
Virolatalg 657.
Viscin 1679.
Viscikautschin 1679.
Viscoïd 831.
— Seide 831.
Viscose 831, vergl. 872.
Viscosimeter 120.
Viscosität 120.
Viskose 872, vergl. 831.
Vitali'sche Reaction 1447.
Vitellin 1795.
Vitelloluteïn 1772.
Vitellorubeïn 1772.
Vitexin 1763.
Viticin 1615.
Vitin 1669.
Vitriolküpe 1108.
Vogelbeeröl 701.
Vogeleierschalen-Farbst 1866.
Vogesensäure 560.
Volemit 287.
Volum, specif. 71.
Volumverhältnisse orga Verb. 71.
Vomicin 1398.
Vorlauf 198.
de Vry'sche Chininpr. 1550.
Vulcanfiber 830.
Vulcanit 1299.
Vulcanöl 112.
Vulcanpowder 604.
Vulpinsäure 1319.

W.

Wachholderbeercamphe 1201.
Wachholderbeeröl 1201.
Wachholderholzöl 1202.
Wachholdertheer 373.
Wachs 621.
— chinesisches 626.
— gelbes 621.
— japanisches 656.
— vegetabil. 656.
— weisses 622.
— Prüfung 623, 1871.
Wachskernseife 455.
Wachsöl 621.
Wachsseife 455.
Wärme, Einwirkung 7
Wärmetönung 82.
Wagner's Reagens 136
Waidküpe 1108.
Waifa 1721.
Waldivin 1679.
Waldwollöl 1188.
Wallnussöl 662, 674.
Wallrath 620.
Wallrathöl 620.
Waras 1752.
Waschblau 1113.
Wasser, Abspaltung v organ. Verb. 68.
— Anlagerung an org Verb. 67.
Wasserblau 1145.
Wasserfenchelöl 1205.
Wasserglascomposit. 45
Wasserglasseife 458.
Wasserstoff, Best. 7.
— Nachw. 5.
Wasserstoffatom, labile 62.

Wausamenöl 677.
Weender Verfahren 835.
Weichharze 1256.
Weidengerbsäure 1312.
Weidenrinde, Nachweis 1621.
Weihrauch 1285.
Wein 222, 1870.
Wein, Analyse 225.
— Farbstoffprüf. 1765.
— Gerbsäurebest. 1765.
— Zuckerbest. 228.
Wein'sche Zuckerbest. 894.
Weinbestandtheile 225.
Weinblume 222.
Weine, officinelle 245.
Weinessig 366, 369.
Weinfarbstoff 1763.
— Nachw. v. fremdem Farbst. 1768.
Weinfuselöl 195.
Weingeist 214.
— verdünnter 214.
Weingummi 872.
Weinhefe 535.
Weinöl, schweres 296.
Weinsäure 534.
— -Aether 687.
— Best. in Weinhefen 542.
— -Brechweinstein 554.
— Erkennung 538.
— gewöhnliche 534.
— inactive 560.
— Links- 559.
— Rechts- 534.
— Nachw. 538, 574.
— — im Wein 233, 235.
— Salze 540.
— Unterschied von Citronensäure 538.
Weinsäureanhydrid 537.
Weinsäurereihe 532.
Weinsaures Äthyl 687.
— Alumin. 551.
— Ammonium 549.
— Antimon 552.
— Antimon-Kalium 553.
— Antimonyl-Ammon. 555.
— Antimonyl-Kalium 552.
— Antimonyl-Natrium 555.
— Arsenyl-Ammon. 552.
— Arsenyl-Kalium 552.
— Arsenyl-Natrium 552.
— Baryum 551.
— Blei 551.
— Bor-Kalium 556.
— Boryl-Kalium 556.
— Calcium 551.
Weinsaures Dimethylpiperazin 714.
— Eisen 551.
— Eisenoxydul-Kalium 557.
— Ferryl-Kalium 558.
— Kalium 541.
— — neutral. 545.
— — saures 541.
— Kalium-Ammon. 550.
— Kalium-Lithium 550.
— Kalium-Natrium 547.
— Kupfer 551.
— Lithium 550.
— Lysidin 714.
— Magnesium 551.
— Natrium 549.
— — saures 549.
— Natrium-Ammonium 550.
— Quecksilber 552.
— Silber 552.
— Strontium 551.
— Wismuth 556.
— Wismuth-Kalium 556.
— Zink 551.
Weinsorten, Tabelle 243.
Weinspiritus 193, 195.
Weinstein 541.
— gereinigter 542.
— reiner 543.
— roher 541.
— rother 541.
— weisser 541.
Weinsteinrahm 542.
Weinsteinsäure 534.
Weinsteinsalz 545.
Weinverbesserung 223.
Weissgerberei 1307.
Weisskalk 380.
Weisszimmtöl 1216.
Weizenstärke 848.
Weller's Chininpr. 1549.
Welman's Reaction 649.
Welter'sches Bitter 983.
Wermuth, Nachw. 1621.
Wermuthöl 1229.
Wetter, schlagende 94.
Whisky 218.
Wiener Braun 1147.
Wiener Grün 403.
Wienerlack 1743.
Williamson's Blau 752.
Wintergrünöl 1227.
Wintersrindeöl 1241.
Wismuthgallat 1087.
Wismuthjodid-Jodkaliumlösung 1356.
Wismuthphenylat 980.
Wismuthtribromphenylat 980.
Wollfett 680.
Wolle, Frl. 832.
Wollfett 680.
Wollschwarz 1151.
Wollwachs 681.
Wrightiin 1386.
Würfelzucker 910.
Würze 246.
Wurmsamenöl 1233.
Wurstgift 712, 1618.

X.

Xanthalin 1529.
Xantheïn 1739.
Xanthin 797, 821, 1873.
— (Farbstoff) 1147, 1720, 1739.
— blei 798.
— Erk. 798.
— oxyd 797.
— silber 798.
Xanthinbasen, Isolirung 803.
Xanthochelidons. 703.
Xanthochinsäure 1538.
Xanthogensäure 608.
— Kaliumsalz 607.
— Natriumsalz 202.
Xanthokreatinin 1613.
Xanthon 1076.
Xanthophyll 1739, 1746.
Xanthopikrit 1434.
Xanthoproteïnsäure 1776.
Xanthopuccin 1441.
Xanthopurpurin 1134.
Xanthoresitannol 1273.
Xanthorhamnin 1733, 1734.
Xanthorhoeaharz 1273.
Xanthostrychnol 1389.
Xanthoxylin 1679.
Xeroform 980.
Xeronsäure 570.
Xylan 872.
Xylenole 997.
Xylenolsalole 1077.
Xylidine 960.
Xylidinsäure 1059.
Xylindeïn 1772.
Xylit 281.
Xylochlorsäure 1772.
Xylohydrochinon 1015.
Xyloidin 845.
Xylole 943.
Xylolorcin 1015.
Xylon 827.
Xylonsäure 518.
Xyloretin 1291.
Xylose 281, 282.
Xylosteïn 1679.
Xylylsäure 1057.

Y.

Ylang-Ylanöl 1228.
Yohimbenin 1612.
Yohimbin 1611.
Ysopöl 1201.
Yucca-Saponin 1726.

Z.

Zeorin 1322.
Zeorsäure 1320.
Ziegentalg 639.
Zimmtaldehyd 1097.
Zimmtalkohol 1097.
Zimmtblätteröl 1099.
— wurzelöl 1099.
Zimmtbraun 1148.
Zimmtöl 1098.
— ceylonisches 1099.
Zimmtsäure 1099.
— -Aethyläther 1102.
— -Aldehyd 1097.
— -Benzoresinoläther 1272.
— -Benzyläther 1102.
— -Chorkresoläther 1102.
— dibromid 1101.
— -Methyläther 1102.
Zimmtsäure, Nachw. 1046.
— -resorcinoläther 1272.
— -Styrol 1102.
—, Trennung v. d. Benzoësäure 1046.
— -Trijodmetakresoläther 1102.
— -Zimmtäther 1102.
Zincum boracicum 750.
— cyanatum cum ferro 750.
— — sine ferro 736.
— sulfo arbolicum 991.
— sulforicinicum 123.
— zooticum 750.
Zingiberen 1374.
Zinkäthyl 716.
Zinkalkyl 716.
Zinkcyanid 736.
Zink-Eisencyanür 750.
Zinkhämol 1834.
Zinkmethyl 716.
Zinkstaubküpe 1108.
Zinksulfophenylat 991.
Zinnküpe 1108.
Zirbelkiefernadelöl 1188.
Zittwersamenöl 1233.
Zittwerwurzelöl 1240.
Zoochemie 3.
Zuckerarten 876.
— gährungsfähige 877.
— nicht gährungsfähige 877.
Zuckerbestimmung im Bier 22[illegible].
— im Wein 927.
Zuckercouleur 837, 911.
— Nachw. im Weine 1771.
Zuckerhonig 904.
Zuckerin 1054.
Zuckerkalk 914.
Zuckerkohle 911.
Zuckersäure 56[illegible], 913.
— (Oxals.) 46[illegible].
Zuckersalicylsäure 172[illegible]
Zuckersynthesen 877.
Zuckervanillinsäure 1[illegible]
Zündhütchenfüllmasse
Zulkowski's Nitrometer
Zustände, desmotrope
Zweifach-Chlorkohlenstoff 157.
Zwetschenbranntwein
Zwiebelöl 6[illegible], 1241.
Zymasen 2[illegible], 2[illegible], 187[illegible].

WELLCOME INSTITUTE LIBRARY

Berichtigungen.

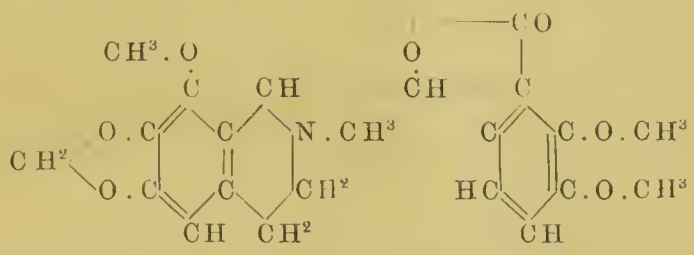
Seite 564, Zeile 8 von unten lies: Idozuckersäure statt Isozuckersäure.

Seite 838, Zeile 11 von unten (Dinitrocellulose) lies: 1000 Thle. englischer Schwefelsäure statt 100 Thle.

Seite 995, Zeile 14 von oben lies: Bellit statt Ballit.

Seite 1334, Zeile 21 von oben lies: α- statt β-Propylpyridin.

Seite 1441, Zeile 1 von oben lies:



Seite 1799, Zeile 22 von unten lies: Enkephalin statt Eukephalin.